

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Separación y purificación de protactinio-233 por  
intercambio aniónico em medio SO<sub>4</sub>-FH y extracción con  
disobutilcarbinol : aplicación al análisis por activación de  
torio en minerales de uranio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Eumelia R. Bautista Bautista**

Madrid, 2015

547

BAU

UNIVERSIDAD DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532235559X

623597434

235004836

**SEPARACION Y PURIFICACION DE PROTACTINIO-233 POR  
INTERCAMBIO ANIONICO EN MEDIO  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH Y EXTRACCION  
CON BISOBUTILCARBINOL**

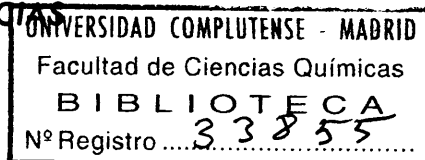
**APLICACION AL ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO EN  
MINERALES DE URANIO**

POR

EUMELIA R. BAUTISTA BAUTISTA

**MEMORIA**

*presentada para aspirar al grado de*  
**DOCTOR EN CIENCIAS**



MADRID, NOVIEMBRE DE 1970

Me complace expresar mi reconocimiento al Prof. D. Luis Gutiérrez Jodra por haberse dignado orientar y supervisar la labor recopilada en esta Memoria, así como al Dr. D. Germán Domínguez bajo cuya dirección y estímulo se ha llevado a cabo.

También debo agradecimiento al Organismo Internacional de Energía Atómica por la beca que me ha concedido hasta Septiembre de 1.970; al Instituto de Estudios Nucleares, en la persona de su Director, Prof. D. Armando Durán, quien no sólo me ha concedido otra hasta el momento presente, sino que me ha distinguido en todo momento con su consideración y afecto; al Presidente de la Junta de Energía Nuclear, Prof. D. José María Otero así como al Director de Química e Isótopos, Prof. D. Ricardo Fernández Cellini y al Jefe de la División de Química Nuclear, D. Felipe de la Cruz, por todas las facilidades dadas para la realización de este trabajo.

No debo, finalmente, olvidar a las Autoridades de mi país, especialmente al Presidente de la Comisión de Energía Atómica de la República de Filipinas, Ing. D. Pedro G. Afable y al Jefe de la División de Entrenamiento y Planificación, Ing. D. Arturo R. de Guzmán, por todas las facilidades dadas para mi traslado y estancia en España.

*Carmelia VAB Bautista*

## I N D I C E

	<u>Pag.</u>
INTRODUCCION .....	2
CAPITULO 1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	8
1.1. Origen e interés del protactinio-233 .....	8
1.2. Formas del protactinio en solución .....	11
1.3. Intercambio iónico del protactinio .....	16
1.3.1. Aplicaciones .....	19
1.4. Extracción del protactinio .....	23
1.4.1. Aplicaciones .....	27
1.5. Análisis de torio por activación neutrónica ..	31
1.5.1. Utilización del torio-233 .....	34
1.5.2. Utilización del protactinio-233 .....	35
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL .....	39
2.1. Purificación del protactinio por intercambio iónico .....	39
2.1.1. Reactivos, material de laboratorio y equipos empleados .....	39
2.1.2. Determinación de coeficientes aparentes de reparto .....	43
2.1.3. Distribución del protactinio en columnas de resina durante la etapa de carga .....	47

	<u>Pag.</u>
2.1.4. Elución del protactinio .....	49
2.1.5. Comportamiento del hierro .....	51
2.1.6. Comportamiento del niobio-95 .....	52
2.1.7. Comportamiento global de los productos de fisión .....	54
2.1.8. Comportamiento específico de algunos elementos .....	55
2.2. Ensayos de purificación del protactinio por extracción con ácido di-(2-etil-hexil)-fosfó- rico (D2EHP) .....	57
2.2.1. Reactivos, material de laboratorio, equipos y método operatorio empleados .....	57
2.2.2. Determinación de la fracción extraída de pro- tactinio a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1,5 y 10 N .....	59
2.2.3. Comportamiento de los productos de fisión del uranio en la extracción del protactinio con D2EHP a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1 N .....	60
2.2.4. Variación de la fracción extraída de protacti- nio con la relación entre el volumen de las fases .....	61
2.2.5. Reextracción del protactinio con FH .....	61
2.2.6. Influencia de la relación entre el volumen de las fases en la reextracción del protactinio con FH .....	65
2.2.7. Reextracción de los productos de fisión con FH .....	65

	<u>Pag.</u>
2.3. Ensayos de purificación del protactinio por extracción con diisobutilcarbinol(DIBC) .....	68
2.3.1. Reactivos, material de laboratorio, equipos y método operatorio empleados .....	68
2.3.2. Extracción del protactinio con DIBC a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$ .....	68
2.3.3. Extracción del protactinio con DIBC a partir de ClH 12N. Influencia de la concentración de DIBC .....	69
2.3.4. Extracción del protactinio con DIBC al 10% a partir de ClH conc. Influencia de la cantidad presente de $\text{SO}_4\text{H}_2$ y de la relación entre el volumen de las fases .....	70
2.3.5. Influencia de la concentración de DIBC on la fase orgánica y de ClH on la acuosa sobre la extracción del protactinio .....	72
2.3.6. Reextracción del protactinio .....	72
2.3.7. Extracción de ciertos elementos con DIBC ....	74
2.3.8. Reextracción del niobio .....	79
2.4. Establecimiento y aplicación del método analítico .....	79
2.4.1. Ataque de las muestras del mineral .....	79
2.4.2. Purificación inicial de las muestras por intercambio iónico en medio $\text{SO}_4\text{H}_2$ - FH .....	83
2.4.3. Purificación final por extracción .....	89
2.4.4. Purificación del trazador de protactinio-231 por intercambio iónico .....	94
2.4.5. Preparación del patrón .....	102

	<u>Pag.</u>
2.4.6. Aplicación del método analítico .....	108
CAPITULO 3. DISCUSION .....	116
3.1. Purificación del protactinio por intercambio iónico .....	116
3.2. Purificación del protactinio por extracción ..	124
3.2.1. Extracción con ácido di-(2-etil-hoxil)-fosfórico .....	125
3.2.2. Extracción con diisobutilcarbinol (DIBC) ....	127
3.3. Establecimiento y aplicación del método analítico .....	132
3.3.1. Ataque de las muestras problema .....	135
3.3.2. Purificación por intercambio iónico .....	140
3.3.3. Purificación final por extracción .....	141
3.3.4. Determinación del rendimiento mediante protactinio-231 .....	145
3.3.5. El patrón .....	149
3.3.6. Calidad de los resultados analíticos .....	154
RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	167
REFERENCIAS .....	182

## INTRODUCCION



## INTRODUCCION

Este trabajo cubre un aspecto del estudio general de los problemas que plantea la producción de uranio-232, iniciado en 1965 dentro de la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear como consecuencia de la participación de este Organismo en un Grupo de Expertos de la Agencia Europea de Energía Nuclear sobre la producción de energía mediante radioisótopos.

El uranio-232 reúne características muy ventajosas para este fin, como son su elevada potencia específica (4,5 w/g) y su largo periodo de semidesintegración (74 años); tiene, además, la particularidad de que la materia prima para su obtención mediante transmutación nuclear es el isótopo de masa 230 del torio, conocido también por su nombre clásico de ionio; dado que este último es uno de los términos de la serie radiactiva del uranio-238, aparece como residuo en el beneficio de los minerales de éste en una proporción del orden de 17  $\mu$ g por gramo de uranio, constituyendo, por tanto, dicho beneficio una fuente potencial de ionio suficiente para asegurar un suministro energéticamente importante de uranio-232. Así, pues, la puesta a punto de la producción de este último núclido no sólo constituye la aportación de un combustible de gran interés para generadores de energía totalmente autónomos y de vida útil muy larga, sino que permite asegurar un valor económico comparativamente importante a un subproducto del beneficio del uranio, el ionio, que actualmente no merece inte-

rós comercial alguno. Este punto de vista fué compartido por el Grupo de Expertos citado, llevando ello a la formación de un grupo mixto de trabajo en el que se integraron la Dirección de Química e Isótopos de la JEN y los Politécnicos de Munich y Darmstadt a través de sus respectivos Institut für Radiochemie (Prof. Born) y Lehrstuhl für Kernchemie (Prof. Lieser), apoyados económicamente estos últimos por el Ministerio Alemán de Investigación Científica. La primera etapa de esta labor comunitaria culminó en 1966 con la puesta a punto de métodos para la determinación analítica de torio-232 y de ionio en minerales de uranio y en todos los productos y subproductos de su beneficio industrial, tomando como base los procedimientos empleados en las Fábricas de Uranio de Andújar (España) y Ellweiler (Alemania) y utilizando patrones de minerales de uranio preparados por la JEN para el Organismo Internacional de Energía Atómica, como término común de referencia para contrastar la validez de dichos métodos analíticos. Los resultados obtenidos permitieron establecer el balance de ambos isótopos del torio a través de las fábricas mencionadas y determinar los puntos de ellas donde cabía proceder a la recuperación del ionio en condiciones óptimas; se pudo así disponer, además, de datos de partida para el desarrollo de los métodos necesarios para esa recuperación.

Siendo, por tanto, cuestión de tiempo llegar a contar con un suministro de ionio, la JEN acometió el estudio de la producción de uranio-232 propiamente dicha, presentándose inmediata-

mente la dificultad de que el nexo entre éste y el material de partida es el isótopo de masa 231 del protactinio, elemento del que existe abundante información química básica, pero del que se carece prácticamente de datos de carácter aplicado, tomándose, en consecuencia, la decisión de adquirir esta información de propia mano a través de una serie de trabajos de ámbito limitado que fueran esclareciendo el comportamiento diferencial de este elemento y de los que más interfieren en su separación y purificación, haciendo uso en todos los casos de técnicas sencillas y poco costosas, dado que los datos que se adquirieran debían servir para estructurar un método económico de producción. En virtud de esta razón, se decidió reemplazar siempre que fuera posible al protactinio-231 por su isótopo de masa 233, evitando así los inconvenientes, sobre todo de peligrosidad, que representa el manejo de emisores alfa. Conviene destacar que el estudio de la química del protactinio en el sentido abordado por la Dirección de Química e Isótopos de la JEN tiene un interés más amplio que la nueva producción de uranio-232, toda vez que la misma tríada de elementos, torio, protactinio y uranio, aunque con isótopos de distinto número de masa, es la base de los reactores reproductores que, funcionando mediante el ciclo torio/uranio-233, están siendo objeto de intensos estudios en diferentes países, particularmente en Alemania.

Nuestro estudio ha tenido como objeto preferente determinar el comportamiento del protactinio y sus principales contami-

nantos frente a un proceso de separación y purificación por intercambio aniónico en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-FH}$  y frente a otro de extracción mediante ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico, métodos sobre los cuales existe una información bibliográfica prácticamente nula y cuyas posibilidades no habían sido aún exploradas en la Dirección de Química e Isótopos de la JEN; como término de comparación se ha incluido también el estudio paralelo de la extracción con di-isobutil-carbinol, un agente orgánico ya clásico en la química del protactinio y utilizado ampliamente en trabajos de tipo aplicado, pero del que se carecía aún de datos sobre su comportamiento frente a elementos de interés como contaminantes potenciales de dicho elemento.

Los datos obtenidos se han aplicado a la puesta a punto de un método de análisis de torio por activación neutrónica mediante protactinio-233, que se ha contrastado frente a los patrones de mineral de uranio previamente analizados por otros métodos en la primera fase de la labor comunitaria mencionada. El interés de esta aplicación es muy elevado ya que ella exige separar y purificar el protactinio en condiciones muy adversas, puesto que la matriz es mucho más compleja que la requerida ( $\text{ThO}_2$ ) para la producción de uranio-232; además, la relación entre las concentraciones de uranio y torio en dichos minerales es tan elevada que hace que la actividad de los productos de fisión formados como consecuencia de la irradiación neutrónica, sea mucho mayor que la de protactinio-233; finalmente, la concentra-

ción de éste es muy baja, del orden de  $10^{-13}$  M como máximo, mientras que en el proceso de separación de protactinio-231, dentro de la producción de uranio-233, solo viene limitada por su solubilidad en el medio que se escoja. Igualmente, desde un punto de vista estrictamente analítico, merece gran interés toda contribución que signifique una mejora de los métodos descritos para el análisis de trazas de torio, dada la importancia creciente de este elemento en la tecnología nuclear, sin olvidar, por otro lado, que su análisis por activación mediante protactinio-233 lleva consigo una separación y purificación extrema de este último aplicable directamente a la de protactinio-231 en la determinación de edades geológicas, principalmente la de formaciones del cuaternario, problema que merece hoy día gran atención.

La labor efectuada por nosotros, según las líneas que se acaban de indicar, se resume en dos capítulos, el segundo y el tercero de esta Memoria, donde se recogen, respectivamente, la parte experimental y los comentarios explanatorios o justificativos de los datos obtenidos en aquella parte. Ambos van precedidos de un capítulo inicial que incluye de modo conciso la información bibliográfica directamente relacionada con nuestro trabajo.

## 1. CONSIDERACIONES GENERALES

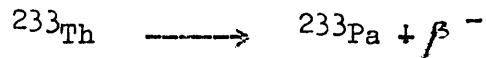
## 1. CONSIDERACIONES GENERALES

### 1.1. Origen e interés del protactinio-233

El isótopo de masa 233 del protactinio fué producido por primera vez en 1934 por Fermi y su equipo como resultado del bombardeo del torio con neutrones (1), si bien este descubrimiento pasó desapercibido, caracterizándose entonces tan sólo el torio-233 como producto inmediato de la reacción nuclear. Cuatro años más tarde, Moitner, Strassmann y Hahn identificaron el protactinio-233 como producto de la desintegración beta del torio-233 (2). Aunque el subsiguiente descubrimiento de la fisión nuclear hizo pensar que la actividad atribuida al nuevo núclido podía ser debida a un producto de fisión, se confirmó en breve su naturaleza independiente respecto a este último fenómeno (3,4). Por otro lado, la síntesis del neptunio-237 por Wahl y Seaborg en 1942 (5) y el establecimiento de su carácter de emisor alfa (6), pusieron de manifiesto la relación genética existente entre éste y el protactinio-233 y el hecho de pertenecer ambos a la serie radiactiva  $4n + 1$ , encabezada por el primero.

Ambos modos de formación merecen interés práctico, si bien desde puntos de vista distintos. Por un lado, el periodo comparativamente breve del protactinio-233 [emisor beta;  $T_{1/2} = 27,4 \text{ d}$  (7)] respecto al del neptunio-237 [emisor alfa;  $T_{1/2} = 2,14 \times 10^6 \text{ a}$  (7)], permite preparar periódicamente lotes del primero, utilizable co-

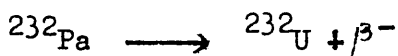
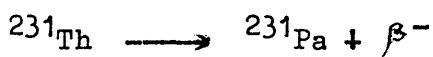
mo trazador, a partir de un lote del segundo que hace así el papel de generador de duración indefinida (8); a su vez, estas mismas características han dificultado el establecimiento del esquema de desintegración del neptunio-237, problema que sólo ha podido resolverse satisfactoriamente con el desarrollo y aplicación de un procedimiento de purificación continua de éste por intercambio iónico (9). Por otro lado, la reacción nuclear que llevó al descubrimiento del protactinio-233:



es el punto de partida hacia los reactores reproductores de torio ya que el protactinio-233 es el progenitor del uranio-233; ahora bien, el hecho de que tenga una sección eficaz relativamente elevada ( $\sigma = 55$  barnios) para los neutrones térmicos, hace que su concentración en el torio deba ser controlada estrechamente para evitar que actúe como veneno que reduzca el factor de conversión hasta valores que impidan mantener el ciclo reproductor (10). Esta misma reacción nuclear tiene, además, gran interés analítico ya que, como se verá más adelante, es la base de la determinación de torio por activación neutrónica. Existe, por otro lado, una cadena de reacciones y transformaciones nucleares, en la que también intervienen isótopos del torio, del protactinio y del uranio:







Esta cadena es la que permite producir uranio-232, utilizable como combustible en generadores isotópicos de calor y de electricidad, mediante el aprovechamiento de un subproducto, el torio-230, o ionio, de la metalurgia extractiva del uranio natural que, por ahora, carece de valor (11). En dicha cadena, lo mismo que en la mencionada en primer lugar, ocupa el protactinio un lugar central.

Hay, finalmente, razones de carácter netamente químico que confieren un gran interés a este elemento. La más fundamental es que está situado al principio de la serie de los actínidos, donde el carácter de tierra rara, inherente a su configuración electrónica, es más difuso y donde son más notorias las analogías con elementos de los grupos contiguos en el Sistema Periódico. Esto, y el hecho de haberse podido disponer de cantidades macroscópicas del elemento desde mediados de la década de los cincuenta, ha dado lugar a un enorme auge del estudio de su química en estos últimos años, lo cual, indirectamente, ha puesto de manifiesto muy acusadamente las deficiencias existentes en el conocimiento de los elementos más o menos afines a él, promoviendo el estudio de los mismos (12).

## 1.2. Formas del protactinio en solución

El protactinio desde su descubrimiento en 1918 por Hahn y Meitner y por Soddy y Cranston, ha merecido la reputación de ser un elemento de comportamiento errático desde el punto de vista químico, caracterizándose por ser muy difícilmente soluble y por presentar en sus soluciones una acusada tendencia a la hidrólisis y a la polimerización (13-16). Sin embargo, el progreso en el conocimiento de sus propiedades, logrado en estos últimos años, ha demostrado que su manejo no presenta dificultades mayores que las de cualquier otro elemento, si se le mantiene en un medio acuoso de composición conveniente.

Las únicas valencias conocidas hasta ahora del protactinio, tanto en medio acuoso como en fase sólida, son las +4 y +5 (17,18). La estabilidad muy limitada de la primera explica que la mayor parte de los trabajos hechos para determinar la naturaleza de las especies del protactinio en solución se refieran al estado de valencia +5; por esta misma razón, es esta la única que puede merecer nuestra atención. Es de destacar, además, que, en cualquier valencia, este elemento es muy débilmente electropositivo, lo cual se pone notoriamente de manifiesto cuando no se halla en presencia de agentes con poder complejante suficientemente elevado. En consecuencia, la estabilidad termodinámica de las soluciones de protactinio concentradas o extremadamente diluidas<sup>(\*)</sup>, depende de numerosos factores que, a menudo, son

---

(\*) Esto último en nuestro caso

son difícilmente controlables y que favorecen el paso de las formas monómeras hidrolizadas a formas polimerizadas y, finalmente, al estado coloidal. Esto explica en parte las divergencias entre los resultados de diferentes autores sobre el comportamiento del protactinio en medios poco o nada complejantes, como son los ácidos clorhídrico, nítrico y perclórico; en cambio, las divergencias son mínimas cuando se trata de medios como los ácidos fluorhídrico, oxálico y sulfúrico, cuya capacidad complejante es suficiente. Ha contribuido a agravar la situación durante mucho tiempo el hecho de que la propia vaguedad del conocimiento de la química del protactinio impedía obtenerlo con pureza suficientemente elevada; así, su comportamiento podía depender de la influencia que ejercieran sobre él los elementos que lo acompañasen.

En medio no complejante, entendiendo por tal una fase acuosa en que haya a lo sumo iones  $\text{ClO}_4^-$ , el catión menos hidrolizado del protactinio lleva la carga  $+3$ , pudiéndosele asignar una estructura  $\text{PaO}^{3+}$ , con la agrupación  $\text{Pa} = \text{O}$  particularmente estable. Esta especie existe en  $\text{ClO}_4\text{H}$  de concentración superior a  $8\text{N}$ ; ahora bien, al diluir una solución de protactinio-233 en  $\text{ClO}_4\text{H}$   $11,5\text{M}$ , aparece la forma  $[\text{PaO}(\text{OH})]^{2+}$ , que es la dominante en medios de acidez comprendida entre  $3$  y  $1\text{N}$ ; por debajo de este último valor empieza a formarse el complejo  $[\text{PaO}(\text{OH})_2]^+$  que predomina a  $\text{pH } 3$ . En medios de  $\text{pH}$  superior existe la forma neutra monómera  $\text{Pa}(\text{OH})_5$ . La acidez del medio influye, además, en la vida de la especie

inicialmente existente, ya que ésta evoluciona hacia formas coloidales tanto más aprisa cuanto mayor es el pH. La solubilidad del protactinio en medios de fuerza iónica 3 y de pH inferior a 3 es del orden de  $10^{-5}M$ , independientemente del modo como se prepare la solución; no pueden alcanzarse concentraciones mayores porque se produce rápidamente una hidrólisis irreversible que da lugar, en último término, a la precipitación de un óxido hidratado.

Las soluciones de protactinio en medio nítrico son bastante estables cuando la concentración de ácido es igual o mayor que  $1M$  y la del elemento menor que  $10^{-4}M$ , existiendo en ellas especies monómeras de composición general  $Pa(OH)_n (NO_3)_x^{(5-n-x)+}$ , llegando a aparecer la forma  $Pa(OH)_2(NO_3)_4^-$  en  $NO_3H$  concentrado. La transición de los complejos catiónicos a los aniónicos ocurre cuando la concentración de ácido es del orden de 4 o 5 M; las especies existentes cuando dicha concentración es menor que 0,5M son las mismas que en medio perclórico de igual acidez. Todo ello pone de manifiesto el escaso poder complejante del ión nitrato frente al protactinio que da igualmente lugar a que en  $NO_3H$  6M se hidrolice lentamente si su concentración inicial es mayor que  $10^{-3}M$ ; no obstante, pueden llegarse a preparar soluciones donde la concentración del elemento puede ser incluso 0,5 M y estables durante algunos días, si se disuelve el hidróxido en  $NO_3H$  fumante.

En medio clorhídrico de concentración menor que 1 M aparecen las mismas especies que en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$ ; ahora bien, cuando  $[\text{ClH}] = 3\text{M}$ , se forma ya el complejo  $[\text{PaO}(\text{OH})\text{Cl}]^+$ , que existe igualmente en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$  de la misma acidez en presencia de iones cloruro, lo cual denota el carácter complejante de estos últimos. Al aumentar la concentración de  $\text{ClH}$  aumenta el número de iones  $\text{Cl}^-$  coordinados en el complejo hasta llegar a la forma  $\text{PaOCl}_6^{3-}$  a partir de  $\text{ClH}$  10M; la transición entre los complejos catiónicos y los aniónicos está en  $[\text{ClH}] = 4\text{M}$ , donde existen las formas neutras  $\text{PaO}(\text{OH})\text{Cl}_2$  y  $\text{PaOCl}_3$ . Sin embargo, las soluciones no son estables, ni siquiera sus concentraciones muy elevadas de  $\text{ClH}$ , si la de protactinio es mayor que  $10^{-3}\text{M}$ , aunque su hidrólisis es más lenta que en los dos casos anteriores.

Debido a la solubilidad relativamente elevada del elemento en ácido sulfúrico, que permite llegar hasta soluciones  $10^{-2}\text{M}$  si la concentración de ácido está comprendida entre 1 y 10M, este medio ocupa un lugar particular en la química del protactinio en fase acuosa; contribuye a ello el hecho de que con este ácido puede eliminarse el FH de las soluciones. Sin embargo, aunque se reconoce la elevada capacidad complejante del ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , las especies existentes en su presencia están mal definidas, especialmente cuando la concentración del elemento es elevada y cuando se trata de soluciones viejas en medios de escasa acidez. Se admite la existencia del catión  $[\text{PaO}(\text{SO}_4)]^+$  en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1M y la del anión  $[\text{PaO}(\text{SO}_4)_2]^-$  cuando la concentración de ácido está compren-

dida entre 0,5 y 3M; si ésta es mayor, parece ser que existe un anión trivalente exento de iones oxo,  $\text{Pa}(\text{SO}_4)_4^{3-}$ , cuya aparición va precedida de la del  $\text{Pa}(\text{SO}_4)_3^-$ . En medios donde  $[\text{SO}_4\text{H}_2] = 10^{-2}\text{M}$ , el comportamiento del protactinio es el mismo que en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$  de igual acidez.

La solubilidad de este elemento en presencia de iones fluoruro es muy elevada en comparación con la que exhibe frente a otros medios complejantes. Incluso las soluciones concentradas, recientes o viejas, no contienen especies poliméricas y son estables frente a la hidrólisis, propiedades que se han aprovechado ampliamente para preparar el elemento en estado de pureza elevada. Aunque es muy grande el número de complejos que pueden aparecer en medio FH, la especie que merece mayor interés desde nuestro punto de vista es el anión  $\text{PaF}_7^{2-}$ , capaz de existir en FH de concentración comprendida entre  $10^{-3}$  hasta 8M. Cuando  $[\text{F}^-] > 0,5\text{M}$  y la de iones hidrógeno está comprendida entre  $10^{-7}$  y  $10^{-2}$ , aparece la forma  $\text{PaF}_8^{3-}$ . Si la concentración de FH llega a ser inferior a  $10^{-3}\text{M}$ , la especie  $\text{PaF}_7^{2-}$  da paso a otras con menos iones fluoruro cuyo ámbito de existencia es muy estrecho, llegándose, finalmente, a complejos que contienen ya iones oxhidrilo, tales como  $\text{PaOF}_3$ ,  $\text{PaOF}_2^+$  y  $\text{PaOF}^{2+}$  (19).

Hay que contar, además, con especies con ligandos diferentes que se forman en medios mixtos donde la concentración de un ácido fuerte distinto del  $\text{ClO}_4\text{H}$  es elevada en relación a la de

un ácido débil también presente. Así, el complejo  $\text{PaF}_7\text{Cl}^{3-}$  puede aparecer en fase acuosa cuando  $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ ,  $[\text{F}^-] = 8,10^{-3}\text{M}$  y el pH está comprendido entre 2 y 7. Se forman igualmente complejos mixtos cuando  $[\text{NO}_3\text{H}] = 6\text{M}$  y la concentración de FH es del orden de  $10^{-2}$  o  $10^{-3}\text{M}$ . Esto explica que la presencia de iones fluoruros en concentración muy pequeña pueda favorecer la puesta en solución del protactinio.

### 1.3. Intercambio iónico del protactinio

Aunque, como se acaba de ver, el protactinio forma con facilidad complejos catiónicos y aniónicos que, en principio, podrían intervenir en procesos de intercambio de iones, la escasísima estabilidad de la mayoría de ellos hace que más bien deba evitarse su presencia si se pretende, con vistas a un fin práctico, que el elemento se comporte de modo reproducible.

Esto último explica quizá la escasa atención prestada al intercambio catiónico del protactinio. Si fuera posible la existencia del ión  $\text{Pa}^{5+}$  en solución, su hidrólisis dentro del cambiador conduciría a especies con carga menor que se intercambiarían con mayor facilidad que aquel (20); pero en el caso del protactinio es de esperar que los hidroxocomplejos existentes en solución sigan evolucionando dentro del cambiador hacia las especies poliméricas mencionadas en el párrafo anterior que quedarán retenidas irreversiblemente, a menos que se modifique la composición

del medio con la introducción de un complejante. Ahora bien, en estas condiciones, no es imprescindible emplear un cambiador de iones para fijar el protactinio, pudiendo servir para este fin un adsorbente cualquiera; esto, que conduce a pérdidas erráticas de protactinio, al manipularlo químicamente, puede ser aprovechado para su separación y purificación; cabe citar a este respecto el desarrollo de un método de aplicación industrial en que se hace uso de gel de sílice o de una variedad de vidrio (21, 22), el empleo de columnas de  $\text{MnO}_2$  para su separación cromatográfica (23), etc.

Merece, por tanto, mayor interés el intercambio aniónico ya que los complejos del protactinio con carga negativa son en todos los casos las especies que presentan una hidrólisis mínima y una estabilidad máxima frente al tiempo. En medio  $\text{ClH}$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  el comportamiento de este elemento es cualitativamente idéntico (24); a medida que aumenta la concentración de ácido desde  $10^{-2}\text{M}$ , el coeficiente de reparto disminuye hasta alcanzar un mínimo, a partir del cual vuelve a aumentar rápidamente; en la rama descendente de la curva, los valores de dicho coeficiente son sensiblemente iguales en ambos ácidos, como corresponde a la evolución prácticamente paralela de los hidroxocomplejos hacia complejos con ligandos cloro y nitrato, respectivamente; sin embargo, la mayor estabilidad de los clorocomplejos se pone de manifiesto en que, en primer lugar, el mínimo se alcanza a menor concentración de  $\text{ClH}$  que de  $\text{NO}_3\text{H}$  y, en segundo lugar, en que, a con-



tinuación, los valores del coeficiente de reparto son mayores en el primer medio. Se encuentra un paralelismo parecido en los medios FH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (24), si bien las diferencias cuantitativas son importantes, como corresponde a la distinta estabilidad de los complejos correspondientes; el hecho de que los complejos fluorados puedan empezar a existir en medios donde la concentración de FH sea muy baja, conduce a que el coeficiente de reparto en este medio presente una rama ascendente desde  $[\text{FH}] = 10^{-2}\text{N}$  hasta alcanzar un máximo cuando  $[\text{FH}] \approx 0,2\text{N}$ ; a partir de este punto disminuye continuamente, debiéndose esto último a que el aumento de la concentración de FH en la fase acuosa y en el cambiador en equilibrio con ella, favorece la formación de asociaciones  $\text{F}_2\text{H}^-$ , proceso que en el cambiador viene ayudado por la baja constante dieléctrica de este medio; así, no solo se inhibe progresivamente el intercambio, sino que, además, se impide la evolución del complejo fijado de protactinio hacia formas más saturadas y de mayor carga, ya que el cambiador no puede ceder los ligandos necesarios para ello (25). La aparición del ión  $\text{SO}_4\text{H}^-$  en el cambiador en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  explica igualmente la forma de la curva de distribución del protactinio a altas concentraciones de ácido; sin embargo, el ámbito más limitado de existencia de los sulfato-complejos respecto a los fluorurocomplejos, hace que, cuando la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es baja, el coeficiente de distribución se mantenga constante, ya que en estas condiciones, al igual que ocurre en  $\text{ClH}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$  o  $\text{ClO}_4\text{H}$ , entran en juego y se retienen las especies hidroxiladas resultantes de la hidrólisis.

La elevada estabilidad de los complejos fluorados del protactinio, en comparación con la de los que contienen otros ligandos, junto con la escasa afinidad de los iones fluoruro por los cambiadores comunes de aniones, frente a otros iones, hacen que la presencia de concentraciones muy bajas de ión fluoruro reduzca drásticamente el coeficiente de distribución del protactinio, aún cuando la concentración del macroconstituyente sea tal que asegure valores particularmente elevados de dicho parámetro. Así ocurre en  $\text{ClO}_4\text{H}$  (24), en  $\text{HNO}_3$  (26), pero es en  $\text{ClH}$  donde el efecto es más notable y ha sido mejor estudiado (24,27-29), habiéndose observado que, en  $\text{ClH}$  9M, basta que la concentración de FH sea  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  para que el coeficiente de distribución descienda desde  $5 \times 10^4$  a menos de 10, llegando a ser del orden de 1 en  $\text{ClH}$  9M-FH 0,025M (30); este efecto es igualmente notable cuando la concentración de  $\text{ClH}$  es la máxima posible, aunque requiere entonces concentraciones mayores de FH para manifestarse; así, en  $\text{ClH}$  1M-FH 0,1M el coeficiente de reparto es todavía de 115, pero es ya del orden de la unidad en  $\text{ClH}$  11,8M-FH 0,3M (31).

### 1.3.1. Aplicaciones

La información sobre el comportamiento diferencial del protactinio en medio  $\text{ClH}$ , con vistas a su separación y purificación, es comparativamente amplia y da suficiente pie para diseñar métodos satisfactorios para el fin indicado. Cuando la concentración del elemento es baja, el  $\text{ClH}$  resulta un medio muy

conveniente ya que el coeficiente de reparto frente al intercambio aniónico es muy elevado a alta concentración de ácido; esto último resulta conveniente, además, para mantener la estabilidad del protactinio durante un tiempo razonable. La forma de la curva de distribución hace que parezca fácil separarlo de la mayoría de los demás elementos (32); no obstante, la lenta elución del protactinio con ClH diluido, cosa que ocurre también a otros elementos, dificulta la aplicación de este método. Se consiguen, en cambio, resultados mucho más satisfactorios cuando se usan como eluyente mezclas ClH-FH ya que la banda del protactinio es muy estrecha, la cola breve y se reduce el número de elementos que pueden interferir (27), pudiéndose incluso separar de un elemento particularmente enojoso en este caso, como es el niobio (24,29, 31,33). Este método ha sido profusamente empleado para separarlo de sistemas sencillos, donde aparece acompañado de tántalo y del ya citado niobio (27), de hierro (34), de torio y uranio (35-37) o de neptunio (38); también para purificar protactinio-231 de origen natural, especialmente para eliminar macrocomponentes como niobio, circonio, hierro, torio, uranio y tántalo (39,40), o en su separación a partir de  $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$  obtenido de arenas monoacéticas (41). El mismo método es aplicable a sistemas mucho más complejos, aunque debe ser complementado entonces con otras etapas; tal ocurre en la producción de uranio-232 a partir de protactinio-231 irradiado con neutrones (24,43), en la determinación de uranio-232 y -233 en torio irradiado (44), en la purificación final de

protactinio-231 recuperado de residuos de la metalurgia extractiva del uranio (45,46), en la preparación de uranio-232 libre de portador a partir de protactinio-231 irradiado con neutrones en condiciones donde era probable la formación de productos de fisión (47), en la producción de los isótopos de masa 227 y 228 del protactinio mediante la irradiación de torio con deuterones (48), en la determinación de protactinio-233 en presencia de productos de fisión en torio irradiado con neutrones (49), en la de protactinio-231 en orina (50) o en sedimentos marinos (51,52), así como en el análisis de torio por activación neutrónica en huesos (30) o en rocas (53).

Ahora bien, la información disponible sobre la aplicación del intercambio aniónico en medio FH o  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es mucho más limitada. Por un lado, solo se conoce un ejemplo de la utilización de este método en la purificación del protactinio respecto a niobio, metales alcalinos y alcalino-térreos (54); por otro lado, son muy escasos los estudios de carácter general que permiten hacer previsiones sobre su potencialidad; cabe citar los datos de Farris (55) sobre los coeficientes de distribución de 48 elementos entre resina Dowex 1 x 10 y FH de concentración creciente, no incluyendo el protactinio; hay, además, la información de Korkish y Huber (56) referente a resina Dowex 50 x 8 y mezclas de FH con disolventes orgánicos, que abarca 14 elementos; según estos autores, el coeficiente de distribución del protactinio es menor que 1 en FH 0,6N. En lo concerniente al medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , cabe

citar las curvas de distribución dadas por Bunney et al. para siete elementos, entre ellos el protactinio, entre resina Dowex 2 x 8 y ácido de 0,1 a 36N (57), así como los datos de Danielsson para 26 elementos entre resina Dowex 1 x 8 y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  desde 0,1 a 10N (58), y los más recientes de Strelow y Bethma para 27 elementos, entre la misma resina y concentraciones de ácido desde 0,01N hasta 4N (59). Finalmente, la información sobre el medio mixto  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH se limita a la dada por Danielsson, quien ha estudiado el comportamiento de 27 elementos, que no incluyen al protactinio, frente a resinas Dowex 1 x 8 y 50W x 8 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 0,1N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 1N (60). De todo ello, así como de la información referente particularmente al protactinio y a algún elemento afín, como el niobio y el tántalo (24,25,61), se desprende que se comportan cualitativamente del mismo modo en FH, Be, Sc, Ti(III), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), W(VI), U(VI), Re(VII), Hg(II), B, Al, Sn(IV), As(V), Sb(III) y Tc(IV), entre los elementos estudiados por Faris, mientras que no se adsorben los alcalinos y alcalinotérreos, Mn(VII), Co(II), Ni(II), Ru(IV), Cu, Ag, Zn, Cd, Ga, In, Tl, As(III), y Bi; se adsorben fuertemente a todas las concentraciones de ácido Pd(II), Pt(IV), Au(III) y Sb(V), y ligeramente a baja concentración Mg, V, Cr, Fe, Rh y Pb. Los datos de Strelow y Bothman demuestran que también en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hay una serie de elementos que se comportan cualitativamente como el protactinio: Mo(VI), Zr, U, Hf, Th, Sc, V(V), Fe(III), Bi(III) y Rh(III); otros presentan siempre coeficientes de reparto inferiores a 10:

In(III), Cr(III), Sc(IV), V(IV), As, Ga(III), Yb(III), así como el Ti(IV), cuya retención cuando la concentración de ácido inferior a 0,2N se debe a la adsorción de especies hidrolizadas; hay, por otro lado, elementos que se fijan en todas las concentraciones de ácido: Cr(VI), W(VI), Ir(IV) e Ir(III). Por último, según Danielsson, los siguientes elementos presentan coeficientes de reparto iguales o menores que 1 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N-FH 0,1N y en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 1N: Ag, Al, As(III), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe, Mg, Mn(II), Ni(II), Pb(II), V(IV) y Zn(II), en tanto que los de los siguientes son del orden de 10 o mayores: As(V), Mo(VI), Nb(V), Sb(III), Sn(IV), Ta(V), Ti(IV), V(V), W(VI) y Zr(IV).

#### 1.4. Extracción del protactinio

La tendencia ya indicada del protactinio a hidrolizarse y polimerizarse limita mucho las posibilidades de elección de agentes orgánicos y medios acuosos en los que el comportamiento del elemento sea reproducible. En primer lugar, debe evitarse la formación de oxo- e hidroxocomplejos que, por aparecer muy hidratados, son insolubles en fase orgánica; por otro lado, las especies que se forman en los medios acuosos donde se inhibe la hidrólisis, en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y FH, por ejemplo, tienen cargas negativas elevadas y fácilmente llegan a tener saturada la esfera de coordinación, lo cual impide la transferencia a la fase orgánica de los mecanismos de asociación iónica o de formación de quelatos.

Por tanto, las posibilidades de aplicación de la extracción a la separación y purificación del protactinio quedan limitadas, en general, en lo que concierne a la fase acuosa, a medios complejantes donde las especies que se formen sean neutras o aniónicas monovalentes, poco o nada hidratadas, y en las que el índice de coordinación del protactinio sea inferior al máximo posible; el medio orgánico, por otro lado, debe facilitar ligandos que sean capaces de desplazar al agua todavía coordinada al protactinio o de acomodarse en la esfera de coordinación de éste, si aún no está saturada, lo cual obliga a tener en cuenta factores estéricos. Estas razones de carácter general hacen que el medio ClH sea el preferido en la práctica como fase acuosa para la purificación del protactinio por extracción.

Existe un número comparativamente abundante de estudios sobre la extracción del elemento a partir de medio acuoso no complejante ( $\text{ClO}_4\text{H}$ ) con TTA, principalmente; aunque el coeficiente de distribución aumenta con la acidez de la fase acuosa, llegándose fácilmente a extracciones superiores al 90% (62,63), el interés práctico de este sistema queda limitado al estudio de la química del protactinio en solución, dada la escasa estabilidad, ya comentada, de éstas cuando carecen de ligandos complejantes; cabe llegar a una conclusión análoga acerca de la extracción con TBP a partir del mismo medio acuoso (64).

Durante bastantes años ha suscitado gran interés la extracción del protactinio a partir de soluciones de  $\text{NO}_3\text{H}$  y de nitratos empleando técnicas y equipos comparables a los diseñados para el beneficio y recuperación del uranio a partir de elementos combustibles nucleares irradiados con neutrones (65); se ha puesto así de manifiesto que cabe obtener resultados reproducibles con un gran número de agentes orgánicos, aunque frecuentemente queda una cierta proporción de elemento en la fase acuosa que escapa a la extracción (66,67). El hecho de que el complejo neutro que forma el protactinio en medio  $\text{NO}_3\text{H}$  esté fuertemente hidratado, como se ha visto en 1.2., da lugar a que únicamente lo extraigan con la limitada eficacia que se acaba de señalar, los agentes orgánicos con carácter básico comparativamente elevado, como los alcoholes o los ésteres de radical ácido ligero y resto alcohólico largo, obteniéndose los resultados mejores con las cetonas de cadenas orgánicas ramificadas (68). Se comportan así mismo satisfactoriamente el TBP, el ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico y ciertas aminas de peso molecular elevado, como la tri-n-octilamina y la trilaureilamina (26,29), aunque los coeficientes de distribución son mayores con los derivados citados del ácido fosfórico que con las aminas, especialmente cuando la concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$  es mayor que 12N.

Se han efectuado estudios comparativos de la eficacia de agentes orgánicos muy diversos para la extracción del protactinio a partir de  $\text{ClH}$ : aminas, como la metil-di-n-octilamina,



tributilamina y otras de cadena larga; éteres, como el 2,2-dicloro-diethyllico; nitroderivados, como el benzonitrilo y el nitrobencono; cloroderivados, como el clorobencono; así como cetonas, alcoholes, TBP, fosfato o hipofosfato de tetrabutilo, ácido di-(2-ethylhexil)-fosfórico, oxina, etc. (68,70,72-82).

Se ha demostrado así que el comportamiento de las soluciones clorhídricas de protactinio frente a la extracción es reproducible durante por lo menos dos semanas, cuando la concentración de elemento es baja. Por otro lado, el tanto por ciento de extracción suele aumentar con la acidez de la fase acuosa, siguiendo una curva de forma sigmoide más o menos completa según la naturaleza del agente orgánico; los mejores resultados se consiguen con las cetonas y carbinolos de los restos diisopropilo y diisobutilo.

Estos últimos líquidos orgánicos se han ensayado también como agentes de extracción del protactinio a partir de soluciones acuosas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (74,75), observándose que si bien el tanto por ciento de elemento extraído aumenta con la concentración de ácido, se está muy lejos de alcanzar valores cuantitativos. Igualmente, la adición de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a una fase acuosa  $\text{ClH}$  inhibe la extracción mientras la concentración del primero no rebasa un cierto valor. Por otro lado, el coeficiente aparente de distribución con aminas de peso molecular elevado disminuye rápidamente al aumentar la concentración de ácido en la fase acuosa por encima de 1M, siendo igual la forma de la curva de distribución para todas las aminas

estudiadas (61,83); en cambio, con ácido di-(2-ctilhexil)-fosfórico, la extracción aumenta con la concentración de ácido (70).

El FH ejerce sobre la extracción del protactinio un efecto comparable al que ocurre en el intercambio iónico; hasta la presencia de una concentración muy pequeña de FH en la fase acuosa para inhibir totalmente la extracción sea cual sea la naturaleza del macrocomponente (26,64,76,78). Sin embargo, en medio FH puro donde la concentración de éste no pase de 0,5N, parece posible extraerlo con trilaureilamina (71).

#### 1.4.1. Aplicaciones

La información comparativamente amplia existente sobre la extracción del protactinio a partir de medios muy diversos y empleando gran número de agentes orgánicos, no se traduce en ejemplos copiosos de aplicación de estas propiedades a fines prácticos, ocurriendo más bien lo contrario; los únicos productos orgánicos empleados para la separación y purificación del protactinio-231 o -233 son la diisopropil y la diisobutilectona y sus correspondientes carbinolos, operando siempre en medio ClH. Se aprovecha así la elevada selectividad de estos productos, bastando en general uno o dos ciclos de extracción para conseguir factores convenientemente elevados de descontaminación, con la ventaja frente al intercambio iónico de que la realización de la experiencia requiere mucho menos tiempo. Otra ventaja de estos

productos es que cabe aprovechar la etapa de extracción para concentrar el protactinio en un volumen reducido de fase líquida, aprovechando para ello el valor muy elevado del coeficiente de distribución.

Se ha prestado bastante atención a la purificación del protactinio respecto a contaminantes que como el circonio, el niobio y el tántalo, suelen acompañarlo frecuentemente en virtud de la analogía de sus propiedades químicas. La separación del circonio se funda en que, a igual concentración de ClH en la fase acuosa, se extrae menos que el protactinio con TBP y con cetonas y carbinolos (79,84). Parece que cabe emplear también sales de amonio cuaternario ya que en ClH 4N el coeficiente aparente de distribución del protactinio es mayor que 10 y el del circonio no llega a  $2 \times 10^{-2}$  (85). La separación de protactinio y niobio en medio ClH puro no es posible, en principio, con estos derivados de amonio, ya que los valores de los coeficientes de distribución de ambos elementos son bastante parecidos para la mayoría de los agentes orgánicos estudiados (76,79,80); sin embargo, pueden ser separados entre sí e incluso de tántalo cuando la fase acuosa contiene FH, además de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  o ClH, ya que el FH exalta la extracción del niobio y del tántalo mientras que, como se ha dicho ya, inhibe la del protactinio.

La gran selectividad de los carbinolos y las cetonas permiten separar fácilmente el protactinio del torio y del uranio,

otros contaminantes muy frecuentes en el ámbito de la energía nuclear; debe tenerse en cuenta, sin embargo, que los productos orgánicos mencionados llegan a extraer el uranio de fases acuosas con concentración elevada de sales. Es interesante destacar que, por el mismo camino, es posible separar al protactinio de las tierras raras y del rutenio (65,72,86,87).

La extracción con fosfato de tributilo y diisobutilcarbinol se ha aplicado en Estados Unidos a la recuperación de protactinio-231 a partir de residuos de la metalurgia extractiva del uranio (87); en el Reino Unido, en el marco de un esfuerzo de mucha mayor envergadura con vistas al mismo fin, se ha empleado la diisobutilcetona para la recuperación del producto bruto (88) y el diisobutilcarbinol para su purificación final (89); actualmente, se emplea la primora para purificar rutinariamente el protactinio-231 recuperado de residuos de laboratorio, utilizándose fases acuosas  $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{ClH}$  para la extracción y  $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{FH}$  para la reextracción (90). Para repararlo de uranio-232 se ha aprovechado que la extracción de este último con tri-isooctilamina no resulta afectada por la presencia de FH en la fase acuosa (47). La extracción con diisobutilcarbinol o cetona se ha utilizado para purificar protactinio-231 en la cronología de formaciones geológicas cuaternarias (51,52,91,92) o para la determinación analítica de este isótopo en materiales muy diversos: residuos del beneficio del uranio, areniscas uraníferas, niobitas, tantaloniobitas, etc. (93), así como en orina (94).

En cuanto al otro isótopo de mayor interés del protactinio, el de masa 233, puede ser separado del neptunio-237 aprovechando que este último no se extrae con carbinoles y cetonas a partir de  $\text{ClH}$ ; la adición de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  o de sulfatos alcalinos a la fase acuosa no solo no impide la extracción del protactinio, sino que favorece su estabilidad (8). La extracción con diisopropilcarbinol a partir de  $\text{NO}_3\text{H}$  se ha utilizado para la determinación analítica del protactinio-233 en la evaluación del quemado a corto plazo de combustibles nucleares a base de torio, completando el proceso con una etapa de intercambio aniónico (49). En el análisis del mismo núclido en soluciones de uranio-233 se ha hecho uso del diisobutilcarbinol frente a fases acuosas constituidas por mezclas de  $\text{ClH}$  y ácido oxálico (86); se ha empleado el mismo agente orgánico con igual finalidad frente a mezclas de productos de fisión del uranio y de corrosión del acero inoxidable en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  o  $\text{ClH}$ , si bien antes de la extracción la fase acuosa se acondiciona para que sea mayoritariamente clorhídrica (95). Se recomiendan también el diisopropilcarbinol o la cetona correspondiente en métodos analíticos para muestras muy complejas normalizados en ciertos laboratorios de los Estados Unidos (96,97). También se ha utilizado este último reactivo para la purificación de los isótopos del protactinio, obtenidos al bombardear torio con deuterones (48). El diisobutilcarbinol se ha usado en el análisis por activación de torio en rocas (53) y lodos fluviales (98), mientras que la diisopropilcetona se ha aplicado al análisis de

metcoritos p treos (99), el diisopropilcarbinol al de metcoritos p treos (100), la diisobutilcetona al de rocas (101), junto con la metilisobutilcetona, que se ha usado también en el análisis por activación de materiales biológicos (102). Con fines igualmente analíticos se ha hecho uso de otros agentes orgánicos, como el TTA (99,103) y la tridodecilamina (103); el TBP se ha empleado con fines preparativos (39).

#### 1.5. Análisis de torio por activación neutrónica

El torio es un elemento muy disperso en la corteza terrestre, donde alcanza una concentración media de 10 a 20 ppm, referidas a su isótopo de masa 232, puesto que, si bien existen diferentes isótopos de este elemento de origen natural, el citado es el único que tiene importancia desde el punto de vista ponderal. Aunque su interés industrial es hoy día comparativamente limitado, le esp ra un brillante porvenir a través de su utilización en los reactores nucleares reproductores a base del ciclo torio/uranio-233. Por otro lado, el análisis de trazas de este elemento tiene un cierto interés en los campos de la geoquímica, del comportamiento biológico de los oligoelementos y del control de calidad de algunos reactivos químicos y de los materiales de elevada pureza que consumen hoy día industrias muy avanzadas como la nuclear, la electrónica y la aeroespacial (104).

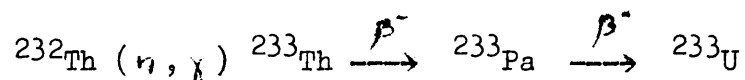
Existen numerosos métodos no nucleares adecuados para el

análisis de trazas de torio, cabiendo citar entre los más recientes, la espectrografía de emisión con un equipo de gran dispersión (105), la fluorescencia de rayos X (106) y, sobre todo, la espectrofotometría con diferentes reactivos: arsnazo III (107-110), rojo de bromopirogalol (111), azul de metiltimol (112), quinalizarina (113), negro de alizarina SN (114), etc. Sin embargo, aunque la sensibilidad de todos ellos, especialmente la de los espectrofotométricos, es elevada, permitiendo en general determinar cantidades absolutas de hasta 1  $\mu\text{g}$  de torio, resultan muy afectados por la omnipresencia del torio en la naturaleza a través de efectos de "blanco" que no es fácil corregir y que conducen a errores por exceso, como ya han demostrado Bato et al., que ha ocurrido en el caso de algunos meteoritos pótreos (115). Por ello, resultan ventajosos los métodos analíticos nucleares, en particular el análisis por activación, no sujeto a dichos efectos de blanco y, además, con una sensibilidad que puede fácilmente ser mayor en dos o tres ordenes de magnitud que la de los métodos citados más arriba.

El análisis por activación neutrónica de trazas de torio admite las variantes siguientes en la etapa metodológica final: medida de la emisión de neutrones diferidos de fisión y medida de la actividad de torio-233 o de protactinio-233. En el primer caso se aprovecha el hecho de que cuando un elemento pesado ( $Z > 90$ ) sufre la fisión nuclear, una pequeña fracción de los productos radiactivos formados puede desintegrarse por emisión de neutrones que se

diferencian de los inmediatos resultantes en la fisión porque su intensidad sigue la ley de la desintegración radiactiva, de acuerdo con el periodo de los núclidos que los emiten. Esta propiedad la exhiben muy pocos núclidos con los neutrones de un reactor; tan solo el uranio-235 la presenta con los neutrones térmicos, mientras que el uranio-238 y el torio-232 necesitan neutrones rápidos, pudiéndose conseguir, por tanto, establecer unas condiciones experimentales en que la respuesta del detector empleado sea específica de la presencia de cada uno de los núclidos mencionados (116-117); en el caso del torio, el umbral de determinación es del orden de 0,1 ppm con un flujo de  $4 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{sog}^{-1}$ , aunque resulta muy afectado por la presencia de uranio, dejando de poderse aplicar el método cuando la relación Th/U en la muestra analítica es menor que 5.

Las otras dos variantes del análisis por activación de torio se fundan en que en la activación neutrónica del torio:



la medida de la actividad en que se funda la determinación analítica puede llevarse a cabo sobre el  $^{233}\text{Th}$  o sobre el  $^{233}\text{Pa}$ , verificándose en cualquier caso que:

$$W = a \frac{A_w s_a R_a}{A_a s_w R_w} \frac{\exp(\lambda T_w) \cdot \exp(\lambda_s T_a^s)}{\exp(\lambda T_a) \cdot \exp(\lambda_s T_w^s)} \quad [1.1]$$



donde  $\underline{w}$  y  $\underline{a}$  son las masas de torio en las muestras problema y patrón, respectivamente;  $\underline{A}_w$  y  $\underline{A}_a$ , las actividades medidas del radio-núclido correspondiente recuperadas de ambas muestras;  $\underline{R}_a$  y  $\underline{R}_w$ , los rendimientos con que se ha efectuado dicha recuperación;  $\underline{s}_a$  y  $\underline{s}_w$ , las actividades específicas de los monitores de flujo de las dos muestras;  $\underline{T}_a$  y  $\underline{T}_w$ , los tiempos transcurridos desde el término de la irradiación neutrónica, u otro tiempo de referencia, hasta la medida de  $\underline{A}_a$  y  $\underline{A}_w$ ;  $\underline{T}_w^s$  y  $\underline{T}_a^s$ , los correspondientes a la medida de la actividad de los monitores de flujo;  $\lambda$ , la constante de desintegración del torio o del protactinio-233, y, finalmente,  $\lambda_s$  la del núclido radiactivo inducido en los monitores de flujo.

#### 1.5.1. Utilización del torio-233

La actividad específica de torio-233 que puede inducirse en 1  $\mu\text{g}$  de torio irradiándolo en un flujo de neutrones térmicos de  $10^{12}$  neutrones. $\text{cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$  durante 22,4 minutos, tiempo igual al periodo de semidesintegración del torio-233, es de  $1,91 \times 10^4$  desinteg. $\text{seg}^{-1}$ . Ahora bien, este núclido es un emisor beta con muy escasa contribución de radiación gamma por lo que la aplicación de métodos espectrométricos empeora la sensibilidad que puede alcanzarse si la medida de la actividad se funda en la emisión de partículas beta (118); pero esta última medida resulta fuertemente interferida por la inducción simultánea de otras actividades en la muestra, siendo en este sentido particularmente enojosa la presencia de uranio en ella, ya que, además de abundantes y di-

versos productos de fisión, da lugar a uranio-239 cuyas propiedades radiactivas son muy parecidas a las del torio-233; por ello es imprescindible someter la muestra analítica, una vez irradiada con neutrones, a un proceso de purificación de duración compatible con el periodo de semidesintegración relativamente breve del torio-233 y que termine en una preparación de este último radiofísicamente puro. Es posible superar el inconveniente del corto periodo de este núclido, separando y purificando el torio antes de la irradiación con neutrones, como han hecho Rena (119) en la determinación de la relación  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  en meteoritos, y Smith y Nongan (120) en el análisis de óxido y sales puras de torio. Sin embargo, también pueden conseguirse buenos resultados efectuando la separación y purificación del torio-233 después de la irradiación; tal ha sido el caso de Jenkins (121) en el análisis de una dunita patrón y de soluciones sintéticas, de Travosí et al., en el análisis de torio en varios minerales de uranio y muestras de productos y subproductos de su beneficio (122,123), de Turkowski et al., con muestras idénticas (124,125) y de Twitty y Boback en orina (118).

#### 1.5.2. Utilización del protactinio-233

Aunque el protactinio-233 es un producto secundario de la reacción de captura radiactiva neutrónica sobre el torio, su periodo de semidesintegración es suficientemente grande en comparación con el del producto primario, torio-233, para que, en cuanto

la irradiación se prolonga unas pocas horas o transcurre un cierto tiempo entre su término y la medida de la actividad del protactinio-233, la influencia de dicho producto primario es despreciable, pudiéndose considerar que el protactinio se forma directamente. Por consiguiente, las actividades específicas de saturación del protactinio-233 y del torio-233 son iguales, como lo son también las que se alcanzan en una irradiación de duración igual al periodo del núclido considerado; ahora bien, debe tenerse en cuenta que en el caso del torio-233 se necesitan para ello 22,4 min., en tanto que se requieren 27 días para inducir la misma actividad de protactinio-233. Este inconveniente resulta ampliamente compensado por la ventaja que supone disponer de un tiempo considerable, prácticamente ilimitado, para la separación y purificación del núclido en que se apoya la determinación analítica.

La utilización del protactinio-233 para el fin aquí señalado, fué iniciada por Leddicotte y Mahlman (98), quienes lo aplicaron a muestras sintéticas para demostrar las posibilidades del método, así como a lodos fluviales y arcillas. Bato, Potratz y Huizenga (99,100) lo emplearon para obtener valores correctos de la relación Th/U en meteoritos de diferentes clases. Lovering y Morgan (53) introdujeron la mejora importante de hacer uso del intercambio iónico para la purificación del protactinio-233 en el análisis de torio en rocas básicas y ultrabásicas, así como en rocas patrón usadas para contrastar la bondad del método. Osawa et

al. emplearon también este núclido en el análisis de torio en muestras de agua de orígenes muy diversos (101). Lo mismo hicieron Alian y Sanad para determinarlo en aluminio de calidad nuclear (103), Op de Beek (126) en nitrato cérico, Picor y Strobai en tejidos biológicos (102), Edgington (30) en huesos, Gangadharan y Parokh (127) en rocas ultramáficas y Domínguez (128) (129), en minerales patrón de uranio.

Todos estos métodos son destructivos, es decir, la muestra analítica pierde su identidad y son específicos, es decir, el único objeto del análisis es determinar un solo elemento, torio. Pero hay otros que, siendo igualmente destructivos, van encaminados a determinar varios elementos simultáneamente, incluyéndose el torio mediante protactinio-233 en algunos casos (131-133).

En ciertas ocasiones muy favorables puede omitirse la separación y purificación radioquímica del protactinio-233, bastando medir su actividad directamente sobre la muestra irradiada por espectrometría gamma; para ello debe darse la circunstancia favorable de que las actividades interfirientes sean de baja intensidad y de energía convenientemente alejada de las típicas del protactinio-233; se ha empleado esta técnica en el análisis de torio en sales fundidas, berilio y otros materiales puros de interés nuclear (134-136).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Purificación del protactinio por intercambio iónico

#### 2.1.1. Reactivos, material de laboratorio y equipos empleados

##### Reactivos

Se han utilizado productos Merck o Probus.

##### Resina

Se ha empleado resina aniónica del tipo de base de amonio cuaternario DOWEX 1 x 8 de 100-200 mallas U.S. Std. Toda vez que el producto comercial está en forma cloruro, se le ha pasado a la forma fluoruro mediante el tratamiento siguiente. Después de eliminar los finos de un lote de resina por decantación en agua desionizada, se ha cargado con él una columna de polietileno de 19 mm de diámetro interior hasta formar un lecho de 1 m de altura; a continuación, con ayuda de una bomba peristáltica, se ha pasado NaOH 2N hasta que el efluente, en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ , no ha indicado la presencia de cloruros con  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ; se ha lavado luego el lecho con agua desionizada hasta que la reacción del efluente ha sido neutra y, finalmente, se ha pasado por él una solución saturada de FNa ( $\approx 2\text{N}$ ) hasta que, de nuevo, la reacción del efluente ha sido neutra. Una vez lavada la columna con agua, se ha descargado la resina y se la ha conservado bajo agua desionizada, después de volver a eliminar finos por decantación.

### Columnas

Las columnas utilizadas son de plástico, construidas mediante cuentagotas de polietileno de 5,5 mm de diámetro interior en la parte cilíndrica, pudiendo aceptar en olla lochos de hasta 60 mm de diámetro; para facilitar su carga, los cuentagotas se han acoplado a una pequeña copa de plexiglás mediante una tuerca de presión y una junta tórica de neopreno; tanto para impedir la descarga de la resina por el pie de la columna, como para mantener el caudal dentro de los límites admisibles, la parte cónica de cada cuentagotas se ha obturado con un tapón de lana de teflón.

### Trazadores

Protactinio-233: Se ha empleado el procedimiento desarrollado por Domínguez (128), partiendo de cantidades de  $\text{ThO}_2$  del orden de 0,5 g irradiadas en el tubo vertical del reactor JEN-1 a un flujo de  $5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , durante una semana, tiempo equivalente a 55-60 horas efectivas de funcionamiento del reactor. Después de un reposo de 2-3 días, el  $\text{ThO}_2$  se pone en solución con 35 ml de  $\text{ClH } 12\text{N} - \text{FH } 0,03\text{N}$  en un matraz de 100 ml con refrigerante de reflujo calentado en un baño de aceite de silicona manteniendo a  $110^\circ$ , suficientemente baja para impedir la ebullición de la mezcla de ácidos. Una vez enfriada la solución se la pasa por una columna de resina DOWEX 1 x 8 equilibrada con  $\text{HCl } 12\text{N}$ . A continuación se pasan por olla 10 ml de  $\text{ClH } 12\text{N} - \text{FH } 0,03\text{N}$  utilizados previamente para enjuagar el matraz y el residuo sólido (de  $\text{F}_4\text{Th}$ )

retenido en él. Después de lavar la columna con 10 ml de ClH 7N y con 10 ml de ClH 12N, se eluye el protactinio-233 con 10 ml de ClH 11,8N - FH 0,3N que se diluyen finalmente hasta 100 ml con esta misma mezcla.

Circonio-niobio-95: De origen comercial (C.E.A., Francia); como nitrato en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Hierro-59: Como Fe(III) en ClH 0,1N. De origen comercial (R.C.C., Reino Unido).

Niobio-95: Como cloruro en ClH. De origen comercial (C.E.A. Francia); diluido inmediatamente después de su recepción en ClH 11,8N - FH 0,3N.

Molibdono-tecnocio-99: Como molibdato en solución acuosa. (R.C.C., Francia).

Estaño-113: Como Sn(II) en ClH 6N. (R.C.C., Reino Unido); diluido inmediatamente después de su recepción en ClH 12N.

Sodio-24: Preparado a partir de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  irradiado con neutrones en el reactor JEN-1 y puesto en solución directamente en el medio necesario.

Escandio-46: Preparado con alta actividad específica en la Sección de Radioquímica (137), como Sc(III) en ClH 0,1N.



Cobalto-60: Preparado en la Sección de Radioquímica, como Co(II) en ClH 1N.

Cobre-64: Preparado a partir del metal irradiado con neutrones en el reactor JEN-1 y puesto en solución en ClH 9N.

Galio-72: Preparado a partir de óxido irradiado con neutrones y puesto en solución en ClH 9N.

Yodo-131: Preparado por la Sección de Radioquímica como mezcla de yoduro y yodato en NaOH 0,1N.

Fósforo-32: Preparado por la Sección de Radioquímica como fosfato en ClH 0,1N.

Estroncio-90: Suministrado por la Sección de Radioquímica como nitrato en  $\text{NO}_3\text{H}$  2N.

Cinc-65: Preparado a partir de metal irradiado con neutrones y disuelto en ClH 6N.

Productos de fisión: Preparado a partir de  $\text{U}_3\text{O}_8$  irradiado con neutrones y disuelto en ClH 12N - FH 0,3N.

#### Material de laboratorio

En todos los casos en que el FH intervenía en la fase acuosa, se ha empleado material de polietileno o de toflón.

#### Equipos

Agitador de frascos de diseño JEN.

Balanza analítica Mettler.

Equipo Philips para la medida de la actividad gamma global, constituido por una fuente de alta tensión, detector de contoloo con cristal de  $\text{INa(Tl)}$  de 2 x 2 pulgadas, amplificador, discriminador, unidad de recuento electrónico de impulsos y cronómetro electrónico.

Espectrómetro para radiación gamma dotado de unidad de alta tensión JEN, un detector de  $\text{INa(Tl)}$  de 3 x 3 pulgadas alojado en un blindaje de bajo fondo JEN, y un analizador Intertechnique de 400 canales, unido a una máquina IBM para la recogida de datos en forma digital. Como detector se ha empleado también un cristal RCA de Ge con litio difundido de 22 mm de diámetro y 5 mm de anchura compensada, montado en un criostato de diseño JEN y conectado al analizador a través de un preamplificador sensible a carga y un amplificador de bajo ruido, ambos ORTEC.

#### 2.1.2. Determinación de coeficientes aparentes de reparto

El procedimiento seguido consiste en poner masas de resina pesadas exactamente, del orden de 0,1 g, en contacto con volúmenes bien determinados, de 5 ml, de fase acuosa con un contenido conocido, expresado en cuentas por minuto (cpm) de trazador. Una vez transcurrido el tiempo prefijado de contacto, se separan ambas fases por filtración y se determina la actividad remanente en la fase acuosa. Con estos datos puede calcularse el coeficiente pon-

doral de reparto dado por:

$$P = \frac{\text{actividad por g de resina seca a la estufa}}{\text{actividad por ml de solución}}$$

En todas las determinaciones se ha empleado resina en forma  $F^-$  tomada del mismo lote secado por succión de aire y mantenido luego en un desecador sobre SIKKON ( $\text{CaSO}_4$ ; producto FLUKA), habiéndose determinado previamente el factor de corrección para pasar a masas de resina seca a estufa a  $90^\circ$  durante 24 horas, sobre tres muestras del mismo lote; el valor obtenido es 0,715.

Las fases acuosas marcadas con protactinio-233 se prepararon tomando el alícuota necesario de la solución de ósto en  $\text{ClH}$  11,8N - FH 0,3N, evaporándola a sequedad sobre una plancheta de toflón bajo una lámpara de infrarrojo y redisolviendo el residuo en el volumen conveniente de la fase acuosa de interés; en todos los casos transcurrieron no menos de dos días entre el término de esta preparación y el empleo de la solución en cuestión.

La actividad específica de la fase acuosa antes y después del contacto se determinó sobre muestras de 1 ml de dicha fase en vialos de poliestireno de forma constante contrados en una posición también constante encima del detector de radiación gamma global mediante un soporte adecuado de plástico.

La expresión utilizada en la práctica para determinar los valores del coeficiente de reparto es la siguiente:

$$P = \frac{(A_1 - A_2) V}{a \cdot F \cdot A_2}$$

donde:  $A_1$  y  $A_2$  son las actividades específicas inicial y final de la fase acuosa, en cuentas.min<sup>-1</sup>;  $V$  es el volumen utilizado de ésta, en ml;  $a$  es el peso tomado de resina seca al aire, en gramos, y  $F$  es el factor de paso a resina seca a la estufa en las condiciones antes indicadas.

En las tablas 2-1 y 2-2 se recogen los resultados obtenidos en dos series de determinaciones, la primera con diferentes tiempos de contacto entre fases y tres niveles de concentración de FH y la segunda con contactos constantes de 24 horas y mezclas SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> - FH con cinco y tres niveles de concentración, respectivamente, de estos ácidos. Igualmente, en la Tabla 2-3 se recoge el efecto de la presencia de pequeñas concentraciones de ClH sobre este parámetro en estas últimas condiciones. Conviene señalar que los datos de las Tablas 2-2 y 2-3 proceden de determinaciones hechas por triplicado en condiciones más rigurosas que los de la Tabla 2-1.

TABLA 2-1

VARIACION DEL COEFICIENTE APARENTE DE REPARTO DEL PROTACTINIO CON  
EL TIEMPO DE CONTACTO ENTRE FASES (FASE AC.:FH)

Tiempo de contacto (horas)	Valor de P		
	FH 0,1N	FH 1,0N	FH 10,0N
1	9.259	253	23
2	8.845	232	15
3	9.537	259	3,4
24	11.504	371	3,4
48	7.928	376	5

TABLA 2-2

COEFICIENTE DE REPARTO DEL PROTACTINIO EN MEZCLAS  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH  
(TIEMPO DE CONTACTO: 24 HORAS)

Concn. de $\text{SO}_4\text{H}_2$ (N)	Valor de P		
	FH 0,1N	FH 1,0N	FH 10,0N
0	15.701	7.264	52,1
0,7	10,9	10,6	4,8
1,3	3,8	2,4	2,6
4	2,9	0,5	0,5
7,9	1,0	0,5	0,5

TABLA 2-3  
COEFICIENTE DE REPARTO DEL PROTACTINIO EN MEZCLAS ClH - FH  
(TIEMPO DE CONTACTO: 24 HORAS)

Concn. de ClH (N)	Valor de P		
	FH 0,1N	FH 1,0N	FH 10,0N
0,003	25.126	9.399	43,3
0,06	15.398	1.091	6,1
0,3	10,1	9,5	5,5
0,6	3,7	3,1	2,8
1,5	3,7	4,2	2,4

### 2.1.3. Distribución del protactinio en columnas de resina durante la etapa de carga

Las columnas utilizadas se han cargado con resina en forma  $F^-$ , empaquetándose en todos los casos el lecho mediante el paso de un volumen de NaOH 2N igual a 10 veces aproximadamente el de dicho lecho, lavando luego con agua hasta neutralidad, pasando a continuación un volumen de solución saturada de FNa igual al de NaOH y repitiendo el ciclo. Finalmente, el lecho se ha equilibrado con un volumen igual de la fase acuosa utilizada en la carga.

Sobre lechos así preparados se ha determinado en experiencias por triplicado el volumen intersticial, pasando una solución de sodio-24 en la fase acuosa de interés, seguido de un volumen suficiente de la misma, exento de trazador, hasta que el efluente deja de ser radiactivo; recogiendo fracciones de volumen constante a lo largo de todo el proceso, se ha obtenido la curva isoplana correspondiente de la actividad de cada fracción en función del volumen total eluido, con una rama ascendente, otra plana y otra descendente; diferenciando esta curva se obtiene otra con dos picos cuyo máximo determina la posición del punto de inflexión de las ramas de actividad variable y que dan dos valores congruentes del volumen intersticial si, al iniciar la experiencia, el nivel libre de líquido y de resina en la columna coincidían. Resulta así que el valor fraccionario de este parámetro es 0,504, mientras que el volumen total del lecho, determinado geométricamente es de 1,1 ml para una altura de 48 mm., sin que haya influencia apreciable de la composición de la solución de carga, dentro de los límites manejados de ella.

Igualmente se ha determinado la densidad de los lechos, expresada en peso de resina seca a la estufa en las condiciones antes citadas, obteniéndose el valor  $0,33 \text{ g.ml}^{-1}$ , mientras que el flujo es de  $1,21 \text{ ml.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .

Para la determinación de la distribución del protactinio en los lechos empleados de resina se ha seguido el procedimiento

siguiente. A la columna se le ha adhorido una tira de papel milimetrado que sirve de guía para cortarla en rodajas después del paso de la solución de carga y de la eliminación de los restos de olla por succión suave; se separa luego el cerco de plástico de cada rodaja y se recoge cuantitativamente la masa de resina en un nivel de poliestireno tarado; esto permite determinar por nueva pasada la masa de resina propia de cada rodaja, dato que se emplea para normalizar la actividad total medida expresándola en actividad específica para su representación gráfica.

En la Fig. 2-1 puede verse como se distribuye el protactinio en lechos de resina de las características antes señaladas después del paso de 5 ml de solución, conteniendo trazador de protactinio-233, con una concentración constante de FH (0,1N) y variable de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (0,2; 0,4 y 0,6N); en cada caso aparecen en la figura dos isócronas que corresponden una a la distribución después del paso de la solución de carga y la otra cuando el lecho se lava a continuación con 10 ml de FH 0,1N.

#### 2.1.4. Elución del protactinio

Empleando lechos acondicionados según se ha expuesto en el apartado anterior, se han obtenido curvas de elución del protactinio con diferentes mezclas ClH-FH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH, recogiendo la Fig. 2-2 como ejemplo, las correspondientes al primer sistema eluyente. Dado que el pequeño tamaño de las columnas obligaba a tomar frac-



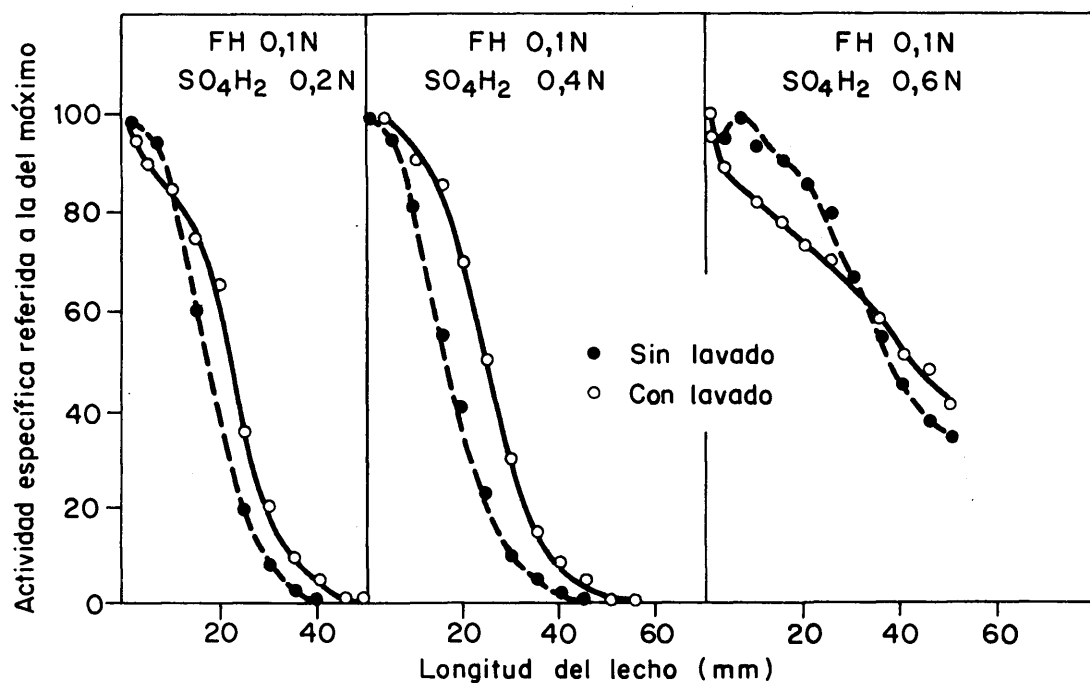


FIG. 2-1.— DISTRIBUCION DEL PROTACTINIO EN EL LECHO DE RESINA A PARTIR DE DISTINTAS MEZCLAS FH- $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

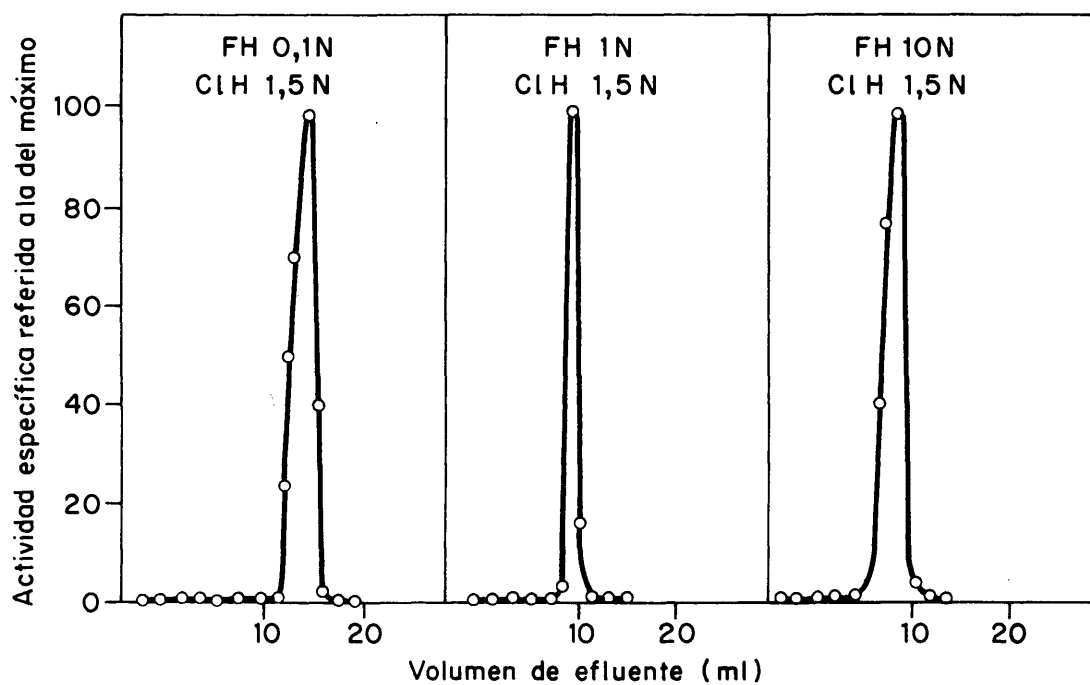


FIG. 2-2.— CURVAS DE ELUCION DEL PROTACTINIO CON DIFERENTES MEZCLAS FH-CIH.

ciones de volumen también pequeño, se determinó éste por posada, recogiendo cada una en viales tarados, pero procurando que el nivel alcanzado por el líquido en ellos fuera constante para evitar el efecto perturbador de las variaciones de geometría en la medida de la actividad de cada fracción. En todos los casos se partió de lechos donde la banda de protactinio se había formado pasando por él 5 ml de una solución de trazador en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2N - FH 0,1N, lavándolo luego con 10 ml de FH 0,1N. En la Tabla 2-4 se resumen diferentes parámetros de interés deducidos mediante estas curvas (138).

#### 2.1.5. Comportamiento del hierro

Se han preparado soluciones en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2N - FH 0,1N con distintas concentraciones de este elemento, partiendo de  $\text{SO}_4\text{Fe}$ .  $7\text{H}_2\text{O}$ , marcados con trazador de hierro-59 de muy alta actividad específica, pasando luego por ellas una corriente de  $\text{SO}_2$  para reducir el Fe(III) del trazador. En todos los casos las columnas se han cargado con 5 ml de la solución activa correspondiente, lavándolas luego con 15 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2N - FH 0,1N o con el mismo volumen de FH 0,1N. En ningún caso ha sido apreciable la actividad retenida en el lecho al final del proceso completo recogiendo en la Tabla 2-5 los resultados. Por otro lado, la forma de las curvas isoplanas, demuestran que su adsorción en el lecho es prácticamente nula. Se ha comprobado igualmente que la forma de la curva de distribución del protactinio en el lecho no resulta

afectada por la presencia de hierro en la solución de carga.

TABLA 2-4

VALORES DE LA ALTURA DEL PLATO TEORICO ( $h$ ), DEL COEFICIENTE APARENTE DE REPARTO ( $P$ ) Y DEL VOLUMEN DE EFLUENTE ( $V$ ) NECESARIO PARA RECUPERAR EL 95 % DEL PROTACTINIO CON DISTINTOS ELUYENTES

Eluyente	$h$ (mm)	P	V (mc)
ClH 1,5N - FH 0,1N	0,3	34	-
" - FH 1 N	0,3	22	8,6
" - FH 10 N	0,8	19	-
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1N - FH 0,1N	6,4	13	10,0
" - FH 1 N	4,6	13	7,4
" - FH 10 N	18,6	2,7	3,5
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 8N - FH 0,1N	0,5	18	11,5
" - FH 1 N	0,9	17	9,0
" - FH 10 N	0,5	18	11,5

#### 2.1.6. Comportamiento del niobio-95

El trazador de niobio-95 se ha evaporado a sequedad sobre una plancheta de teflón, redisolviéndose luego el residuo en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0,2N - FH 0,1N. Los lechos de resina se han cargado pasando por ellos 15 ml de la solución así preparada de trazador; se han lavado luego con 15 ml de FH 0,1N y, a continuación, se han pasado

TABLA 2-5  
COMPORTAMIENTO DEL Fe(II)  
EN LAS CONDICIONES DE FIJACION DEL PROTACTINIO

Cantidad total de Fe(II) (mg)	Agente empleado para lavar el lecho	Actividad de $^{59}\text{Fe}$ respecto a la inicial (%)		
		Efl.carga	Efl.lavado	Total
1	$\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,2N - FH 0,1N	91,4	6,2	97,6
5	"	92,3	6,4	98,7
10	"	94,3	6,3	100,6
20	"	90,7	6,0	96,7
1	FH 0,1N	88,2	6,0	94,2
5	"	90,2	5,4	95,6
10	"	93,5	5,9	99,4
20	"	95,5	5,3	100,8

15 ml de la solución considerada como eluyente. Finalmente se han descargado los lechos en sendos frascos de plástico y se ha puesto la resina en suspensión en 15 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2N - FH 0,1N midiéndose su actividad. La de los demás efluentes se ha medido en las mismas condiciones, habiéndose hecho lo mismo con la de la solución de carga. Los resultados obtenidos en esta serie de experiencias se resumen en la Tabla 2-6.

TABLA 2-6

## DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD DE NIOBIO-95

Eluyente	Actividad relativa a la inicial (%)				
	Carga	Lavado	Elución	Resina	Total
ClH 1,5N - FH 1,0N	Nula	Nula	49,9	22,5	72,4
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1N - FH 0,1N	"	"	"	86,5	86,5
" - FH 1,0N	"	"	"	81,6	81,6
" - FH 10,0N	"	"	"	89,9	89,9
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 4N - FH 0,1N	"	"	95,8	4,5	100,3
" - FH 1,0N	"	"	88,5	2,8	91,3
" - FH 10,0N	"	"	Nula	92,3	92,3
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 8N - FH 0,1N	"	"	95,3	2,4	97,7
" - FH 1,0N	"	"	20,4	63,2	83,6
" - FH 10,0N	"	"	Nula	79,1	79,1

## 2.1.7. Comportamiento global de los productos de fisión

Empleando la misma técnica y utilizando mezclas de productos de fisión dentro de un tiempo comprendido entre una semana y quince días después del término de la irradiación del U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en el reactor, se han obtenido los resultados de la Tabla 2-7. De cada una de las etapas se han tomado fracciones de 1 ml, determinándose por espectrometría gamma su composición radiactiva. Así se ha establecido que en los efluentes de carga y lavado aparecen ruto-

nio-103, cerio-141 y -143, bario y lantano-140, así como neptunio-239; en el caso de la elución con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N, aparecen en el efluente circonio-97, molibdeno-99 y tecnecio-99m, rutenio-103 y algo de bario-lantano-140, especialmente al principio; finalmente, en la resina, después de este tratamiento, se encuentran niobio-95, molibdeno-99 y tecnecio-99m, rutenio-103 y algo de bario-lantano-140, así como isótopos del telurio identificables con no buena exactitud por sus picos.

TABLA 2-7

DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD GAMMA GLOBAL DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL URANIO Y DEL NEPTUNIO-239

Eluyente	Actividad relativa a la inicial (%)				
	Carga	Lavado	Elución	Resina	Total
ClH 1,5N - FH 1,0N	45,0	5,8	24,0	18,0	92,8
$\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N - FH 10N	63,4	12,5	4,9	7,3	88,1
$\text{SO}_4\text{H}_2$ 8N - FH 0,1N	45,5	9,9	26,4	10,0	91,8
" - FH 1,0N	37,3	9,0	19,4	14,5	80,2
" - FH 10,0N	46,8	11,1	22,0	9,5	89,4

#### 2.1.8. Comportamiento específico de algunos elementos

Empleando trazadores de elementos seleccionados a lo largo del Sistema Periódico, se ha repetido la misma experiencia, si

TABLA 2-8

## DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD DE TRAZADORES DE DIFERENTES ELEMENTOS

Trazador	Actividad relativa a la inicial (%)				
	Carga	Lavado	Elución	Resina	Total
Sodio-24	98,5	3,8	nula	nula	102,3
Escandio-46	85,4	1,9	"	"	87,2
Circonio-95	0,6	nula	105,0	2,5	108,1
Molibdeno-Tc-99	0,6	"	108,1	2,2	110,9
Hierro-59	85,4	1,4	nula	nula	86,8
Cobalto-60	98,5	nula	"	"	98,5
Cobre-64	89,8	8,5	"	"	98,3
Galio-72	68,8	nula	"	9,5	78,3
Estaño-113	31,3	15,0	44,0	2,5	92,8
Yodo-131	0,1	0,1	0,6	85,7	86,5
Fósforo-32	73,1	21,4	nula	2,6	97,1
Estroncio-90	84,1	nula	"	nula	84,1
Cino-65	92,6	8,1	"	"	100,6

bien usando solo como eluyente la mezcla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N; los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2-8, entre los cuales no figuran los correspondientes al telurio, elemento igualmente estudiado, debido a la imposibilidad de establecer un balance satisfactorio; ahora bien, la información experimental señala que que-

da retenido en la resina en su casi totalidad, apareciendo únicamente una pequeña fracción con el cluyonte de carga.

## 2.2. Ensayos de purificación del protactinio por extracción con ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico (D2EHP)

### 2.2.1. Reactivos, material de laboratorio, equipos y método operativo empleados.

Además de algunos ya mencionados en 2.1.1., se han utilizado los siguientes:

Acido di-(2-etil-hexil)-fosfórico de la casa Distillation Products (Eastman Kodak), que se purificó según el método descrito por Leveridge et al. (139). Se diluyen 100 ml de D2EHPA con otros tantos de benceno, se añaden 200 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N y después de agitar la mezcla durante 5 min., se separan las fases y se desecha la acuosa. La orgánica se pasa a un vaso de 1 l y se le agregan lentamente 160 ml de solución saturada de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ ; se agita la mezcla vigorosamente y cuando ha cesado el desprendimiento de gas, se separan ambas fases mediante un embudo de decantación después de agitar durante 5 min.; se desecha nuevamente la fase acuosa. Se recoge la orgánica en el vaso y se le echan lentamente 100 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  6N; después de agitar el líquido hasta que cesa el desprendimiento de gases se separa la fase acuosa con el embudo de decantación y se la desecha. Se lava la fase orgánica con 100 ml de agua desionizada tantas veces como sea necesario hasta que el



agua deje de dar reacción ácida. La fase orgánica se recoge en un aforado de 250 ml., llenando luego hasta el enrase con benceno; se toma una muestra de 5 ml que se disuelven en 50 ml de metanol, se añade indicador de fenolftaleína y se valora con NaOH 1N. A partir de la solución valorada (1,12M) se prepara el agente de extracción (0,1M).

Las experiencias de extracción en presencia de fases acuosas exentas de FH se han realizado con embudos de decantación de vidrio con tapón de polietileno y llave con macho de teflón para evitar las anomalías que pudiera introducir la disolución en el líquido orgánico de la grasa necesaria en las llaves de vidrio. Cuando la fase acuosa contenía FH, el contacto con la orgánica se ha efectuado en frascos de polietileno, empleándose para separarlas aspiradores contruidos a partir de frasquitos pulverizadores del mismo material plástico.

La determinación de la fracción extraída de trazador activo se ha llevado a cabo tomando un volumen bien determinado de la fase de interés después del contacto y comparando su actividad con la de un volumen igual de la fase inicialmente activa o comparando la actividad de volúmenes iguales de ambas fases después del contacto. Toda vez que el agente orgánico de extracción empleado ataca los viales de poliestireno utilizados en la etapa anterior para la medida de la actividad de líquidos, se ha preferido en ésta sustituirlos por otros de polietileno en los casos en que se

ha empleado para esto fin un alícuota de las fases; estos viales se han utilizado incluso para las muestras de las fases acuosas con objeto de mantener las mismas condiciones geométricas en la medida.

### 2.2.2. Determinación de la fracción extraída de protactinio a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1, 5 y 10 N

De la solución de trazador de protactinio en  $\text{ClH}$  11,8N -  $\text{FH}$  C,3N se ha tomado el volumen necesario (unas pocas gotas) para poder disponer de una actividad total del orden de  $5 \times 10^6$  cuentas.  $\text{min}^{-1}$  en las condiciones usuales de medida. Se lo ha evaporado primero a sequedad sobre una plancheta de teflón bajo una lámpara de infrarrojo y, después de añadir unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  10N, bajo un opirradiador, repitiendo este último tratamiento tres veces. El residuo activo se ha redisoluelto con este mismo ácido, hasta que en la plancheta no quedó actividad apreciable. Con la solución obtenida se han preparado, diluyéndola convenientemente, las soluciones de trazador en los medios sulfúricos de la concentración requerida, empleándose éstas un día después de su preparación. Para la determinación se ha seguido el siguiente procedimiento. Se ponen en contacto durante 5 min. un volumen de 5 ml de cada una de las fases; después de separarlas, se lava la orgánica con 5 ml de benceno, tomándose a continuación 1 ml de cada una para determinar su actividad. El resultado de experiencias efectuadas por triplicado se recoge en la Tabla 2-9.

TABLA 2-9

FRACCION EXTRAIDA DE PROTACTINIO (%) CON D2EHP A PARTIR DE  $\text{SO}_4\text{H}_2$ 

Fase y composición	Concentración de $\text{SO}_4\text{H}_2$ en la fase acuosa inicial		
	1N	5N	10N
Ac. residual lavada ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	8,4	93,2	95,3
Org. de lavado (benceno)	0,01	0,01	-
Ac. de lavado ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	0,05	3,9	3,5
Org. lavada	91,5	2,3	1,3

### 2.2.3. Comportamiento de los productos de fisión del uranio en la extracción del protactinio con D2EHP a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N

Partiendo de una solución de producto de fisión en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N preparada del modo indicado en el párrafo anterior para el protactinio, se ha repetido la misma experiencia, obteniéndose los resultados siguientes en cuanto a la distribución fraccionaria de la actividad:

Fase ac. residual lavada:	85,8 %
" org. de lavado:	0,2 %
" ac. de lavado:	2,3 %
" org. lavada:	11,8 %

La composición cualitativa aproximada de las fases de mayor interés (las acuosas inicial y residual y la orgánica final)

se ha determinado de modo aproximado, pero suficiente para nuestros fines, mediante espectrometría gamma con detector de INa (Tl) (Fig. 2-3), mientras que con uno de Co(Li) se ha establecido la naturaleza de los que eventualmente podrían acompañar al protactinio (Fig. 2-4).

#### 2.2.4. Variación de la fracción extraída de protactinio con la relación entre el volumen de las fases

Utilizando el procedimiento descrito en 2.2.2., si bien partiendo de 10 ml de fase acuosa ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N) y 5 ó 2 ml de fase orgánica, se han obtenido los resultados que se recogen en la Tabla 2-10. La fase acuosa residual se ha lavado con 10 ml de benceno, mientras que la orgánica se ha lavado con un volumen correspondientemente igual de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N.

#### 2.2.5. Reextracción del protactinio con FH

Se ha preparado una solución de protactinio en D2EHP por extracción a partir de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N; se han puesto luego en contacto durante 5 min. volúmenes iguales (5 ml) de la solución orgánica con FH 0,1, 0,5 y 1N, respectivamente. Las fases acuosas resultantes después de cada contacto, se han lavado con 5 ml de benceno, determinándose la actividad de todas las obtenidas. Con estos datos, a partir de experiencias por triplicado, se ha establecido el balance de la Tabla 2-11.

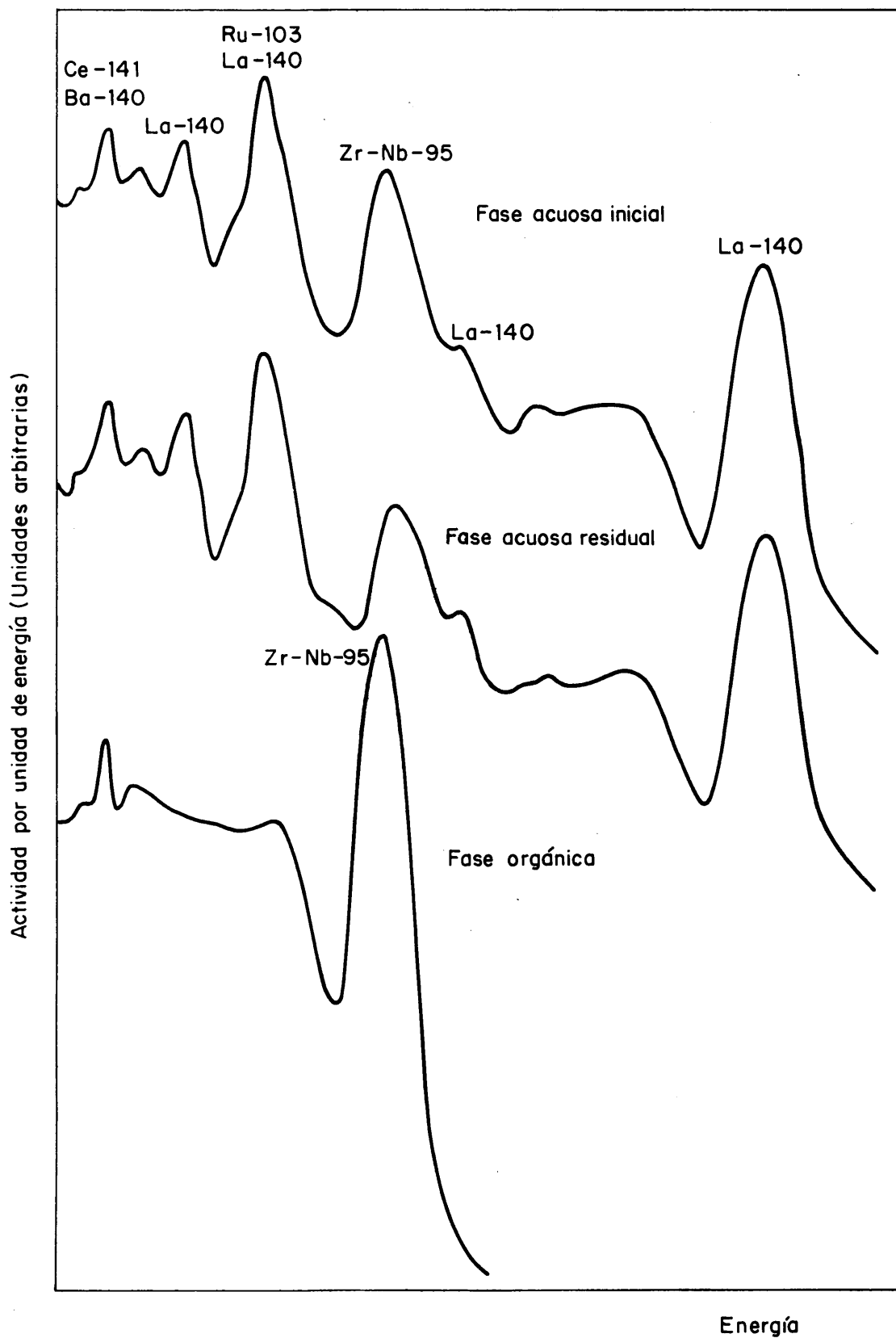


FIG. 2-3.— COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL URANIO EN LA EXTRACCION DEL PROTACTINIO CON D2EHP.

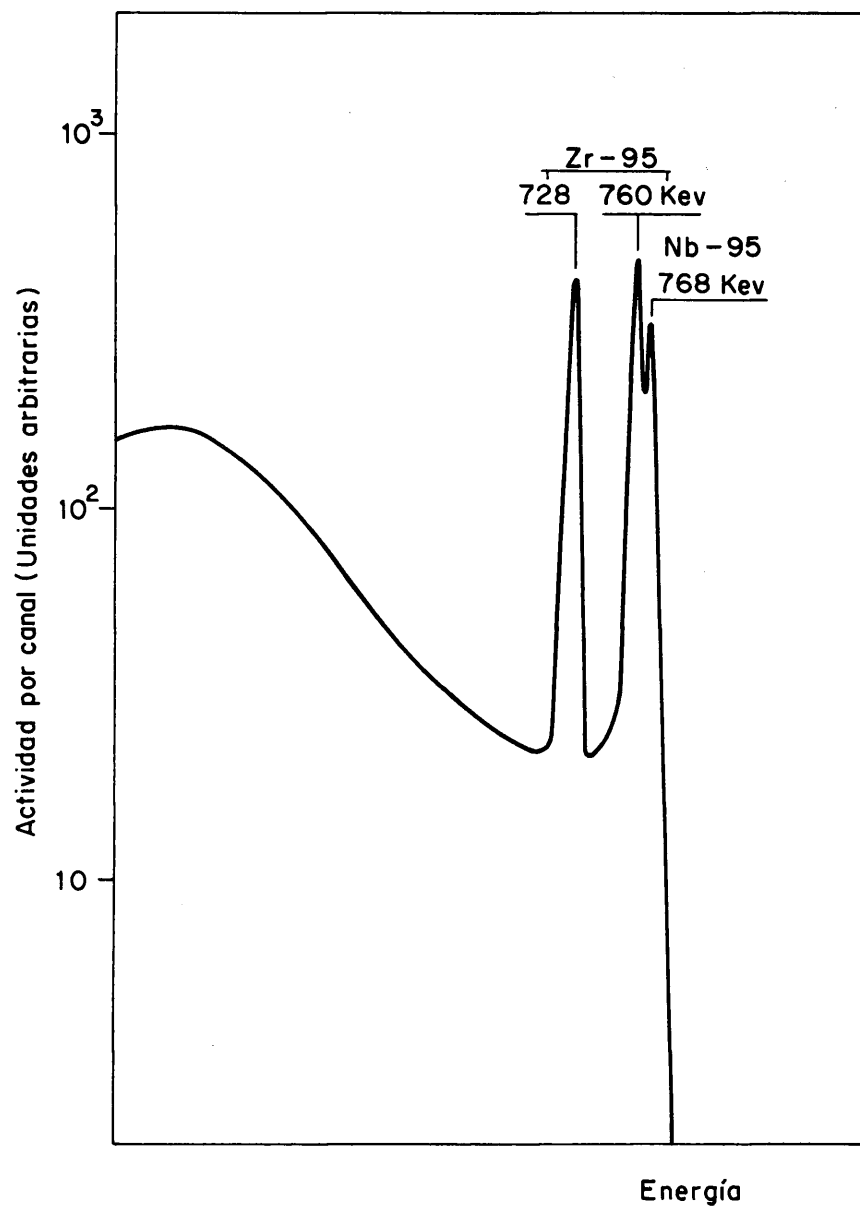


FIG. 2-4.— PRODUCTOS DE FISION DEL URANIO EXTRAIDOS CON EL PROTACTINIO MEDIANTE D2EHP.

TABLA 2-10

FRACCION EXTRAIDA DE PROTACTINIO (%) CON D2EHP A PARTIR DE  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N  
CON DISTINTOS VALORES DE LA RELACION ENTRE EL VOLUMEN DE LAS FASES

Fase y composición	Vol. fase ac. /	Vol. fase org.
	2	5
Ac. residual lavada( $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	22,0	39,1
Org. de lavado (benceno)	0,6	0,2
Ac. de lavado ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	8,0	4,8
Org. lavada	69,3	55,9

TABLA 2-11

REEXTRACCION DEL PROTACTINIO CON FH

Fase y composición	Concentración de FH (N)		
	0,1	0,5	1
Fase org. residual (D2EHP)	0,2	0,3	0,4
" " de lavado (benceno)	-	-	-
" acuosa lavada (FH)	99,8	99,7	99,6

### 2.2.6. Influencia de la relación entre el volumen de las fases en la reextracción del protactinio con FH

La experiencia descrita en el párrafo anterior se ha repetido, si bien empleando 5 ml de FH y 10 ó 20 ml de fase orgánica; los resultados se recogen en la Tabla 2-12.

TABLA 2-12

#### REEXTRACCION DEL PROTACTINIO CON FH INFLUENCIA DE LA RELACION ENTRE EL VOLUMEN DE LAS FASES

FH (N)	$\frac{\text{Vol. fase org.}}{\text{Vol. fase ac.}}$	Fase org. residual	Fase org. de lavado	Fase ac. lavada
0,1	2	0,1	0,03	99,9
	4	0,5	0,1	99,4
0,5	2	0,3	0,01	99,7
	4	1,1	0,5	98,4
1,0	2	0,2	0,03	99,8
	4	0,2	0,05	99,7

### 2.2.7. Roextracción de los productos de fisión con FH

Las experiencias descritas en los dos párrafos anteriores se han repetido con una fase orgánica que contenía circonio-niobio-95 preparada por extracción a partir de una mezcla de productos



de fisión en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N, según 2.2.3. Los resultados obtenidos en ensayos por triplicado se resumen en la Tabla 2-13. A su vez, la composición cualitativa radiofísica de las fases activas, en los casos en que la reextracción no es cuantitativa, queda recogida en la Fig. 2-5.

TABLA 2-13

## REEXTRACCION DE PRODUCTOS DE FISION CON FH

FH (N)	<u>Vol. faso org.</u> Vol. faso ac.	Faso org. residual	Faso org. do lavado	Faso ac. lavada
0,1	1	1,2	0,2	98,6
	2	11,4	—	88,6
	4	22,3	—	77,7
0,5	1	0,4	0,4	99,3
	2	3,1	—	96,9
	4	11,1	—	88,9
1,0	1	0,6	0,2	99,2
	2	2,7	—	97,3
	4	4,2	—	95,8

Actividad por canal (Unidades arbitrarias)

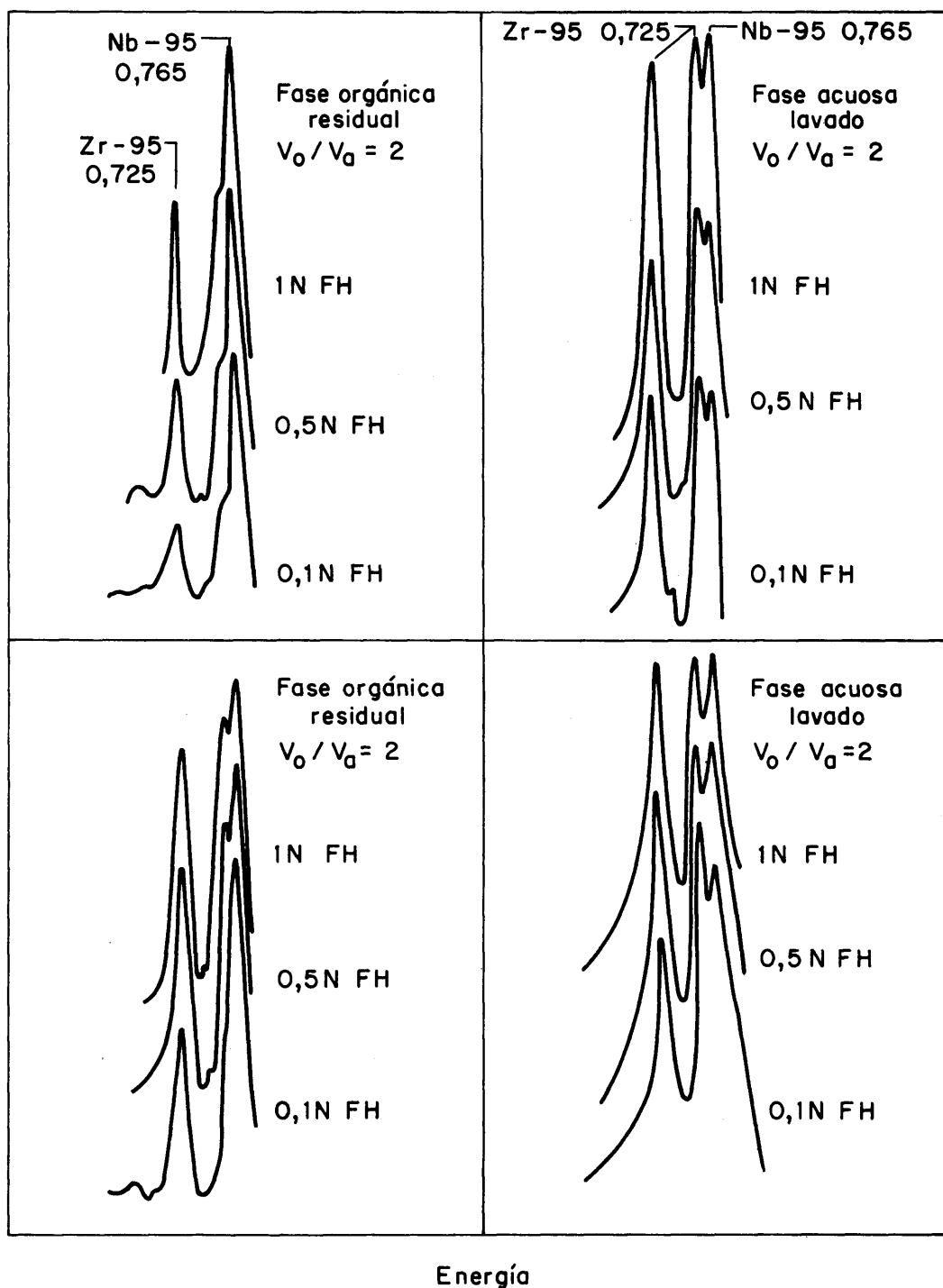


FIG. 2-5.— ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DE LAS FASES ORGANICA RESIDUAL Y ACUOSA DE LA REEXTRACCION DE PRODUCTOS DE FISION CON FH CON VALORES DE  $V_0 / V_a \neq 1$ .

### 2.3. Ensayos de purificación del protactinio por extracción con diisobutilcarbinol (DIBC)

#### 2.3.1. Reactivos, material de laboratorio, equipos y método operatorio empleados

Además de algunos ya mencionados en 2.1.1. y 2.2.1., se ha hecho uso de los siguientes.

Diisobutilcarbinol, puro, Koch-Light, de pureza superior al 99%, según determinación efectuada por cromatografía gas-líquida en la Sección de Análisis Iónico de la JEN.

Xileno, puro, Merck.

El método operatorio ha sido descrito en 2.2.1., con la salvedad de que el contacto entre fases, cuando la acuosa contenía FH, se ha hecho en embudos de decantación de polietileno.

#### 2.3.2. Extracción del protactinio con DIBC a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2$

Las fases acuosas con trazador de protactinio-233 y distintas concentraciones de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  se han preparado según el procedimiento descrito en 2.2.2., poniéndose luego en contacto durante 5 min. 10 ml de cada una con el mismo volumen de DIBC disuelto en xileno al 50% y equilibrado previamente por contacto con fase acuosa de igual concentración sin trazador. Una vez separadas las fases, se ha lavado la acuosa con 10 ml de xileno. La medida de la actividad de las diferentes fases ha conducido a los resul-

tados resumidos en la Tabla 2-14, obtenidos en ensayos por triplicado.

TABLA 2-14

FRACCION EXTRAIDA DE PROTACTINIO (%) CON DIBC A PARTIR DE  $\text{SO}_4\text{H}_2$

Fase y composición	Concentración de $\text{SO}_4\text{H}_2$ (N)			
	1	2	3	4
Ac. residual lavada ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	100	100	100	100
Org. de lavado (xileno)	$10^{-3}$	-	-	$10^{-3}$
Orgánica (DIBC)	-	-	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$

2.3.3. Extracción del protactinio con DIBC a partir de ClH 12N;  
influencia de la concentración de DIBC

A partir de la solución de trazador en ClH 11,8N - FH 0,3N se ha preparado la solución en ClH 12, añadiendo al alícuota necesario de la primora  $\text{BO}_3\text{H}_3$  en cantidad tres veces superior a la requerida estequiomótricamente (128). Después de agitar la suspensión durante 10 min., se ha eliminado el exceso de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  por filtración, diluyéndose luego con ClH 12N hasta disponer del volumen necesario para la experiencia por triplicado. Se han puesto en contacto durante 5 min. cada vez 10 ml de fase acuosa con otros tantos de fase orgánica constituida por DIBC diluido al 10, 20,

30 y 50% con xileno. La fase acuosa agotada se ha lavado con xileno mediante otro contacto de 10 min. Los resultados se resumen en la Tabla 2-15.

TABLA 2-15

FRACCION EXTRAIDA DE PROTACTINIO (%) CON DIBC A PARTIR DE ClH 12 N

Fase y composición	Concentración de DIBC (%)			
	10	20	30	50
Ac. agotada lavada (ClH)	0,05	—	0,06	0,1
Org. de lavado (xileno)	—	—	0,06	—
Orgánica (DIBC)	99,9	99,8	99,9	99,9

2.3.4. Extracción del protactinio con DIBC al 10% a partir de ClH conc. Influencia de la cantidad presente de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y de la relación entre el volumen de las fases

La experiencia descrita en el párrafo precedente se ha repetido con fases acuosas a las que se han adicionado cantidades crecientes de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , empleando siempre DIBC diluido al 10% en xileno. Los resultados de determinaciones por triplicado se resumen en la Tabla 2-16, habiéndose utilizado 10 ml de fase orgánica

TABLA 2-16

FRACCIÓN EXTRAÍDA DE PROTACTINIO (%) CON DIBC AL 10% A PARTIR DE  $\text{ClH}$ - $\text{SO}_4\text{H}_2$ . INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Y DE LA RELACIÓN ENTRE LOS VOLUMENES DE LAS FASES

Composición de la fase acuosa	Vol. fase ac./Vol. fase org.		
	1	2	4
$\text{ClH}$ 11,8 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,25 M	99,7	99,7	99,5
$\text{ClH}$ 11,7 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,5 M	99,7	no determ.	no determ.
$\text{ClH}$ 11,5 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,75 M	99,6	"	"
$\text{ClH}$ 11,3 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1 M	99,8	99,5	99,8
$\text{ClH}$ 11,2 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1,25 M	99,7	no determ.	no determ.
$\text{ClH}$ 11 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1,5 M	99,6	"	"
$\text{ClH}$ 10,8 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1,75 M	99,6	"	"
$\text{ClH}$ 10,6 M - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 2 M	99,7	99,8	98,9

y 10, 20 y 40 de la acuosa. La actividad reténida entre la fase acuosa después de la extracción ha estado comprendida entre 0,1 y 0,6 % de la transferida a la orgánica.

### 2.3.5. Influencia de la concentración de DIBC en la fase orgánica y de ClH en la acuosa sobre la extracción del protactinio

En la Fig. 2-6 se recogen los resultados obtenidos al poner en contacto volúmenes iguales de ambas fases con la composición siguiente:

- a) Fase orgánica: DIBC diluído en xilol al 10, 20, 30, 40 y 50%.
- b) Fase acuosa: concentración de ClH: 6 y 8 N, preparadas a partir de la solución de trazador de protactinio-233 en ClH 11,8 N - FH 0,3 N tratada con  $\text{BO}_3\text{H}_3$  según se ha indicado en 2.3.3. y diluida luego con ClH 2N hasta los niveles de concentración de este ácido indicados.

La extracción se llevó a cabo inmediatamente después de eliminar los iones fluoruro por formación del complejo fluoborato, o después de un reposo variable, como se señala en la Fig. 2-6.

### 2.3.6. Roextracción del protactinio

Se ha ensayado la roextracción del protactinio con ClH 6N-FH 0,5N y con FH 0,1N, a partir de DIBC al 10% en xilol, empleando diferentes valores de la relación entre el volumen de las fases. Los resultados se recogen en la Tabla 2-17.

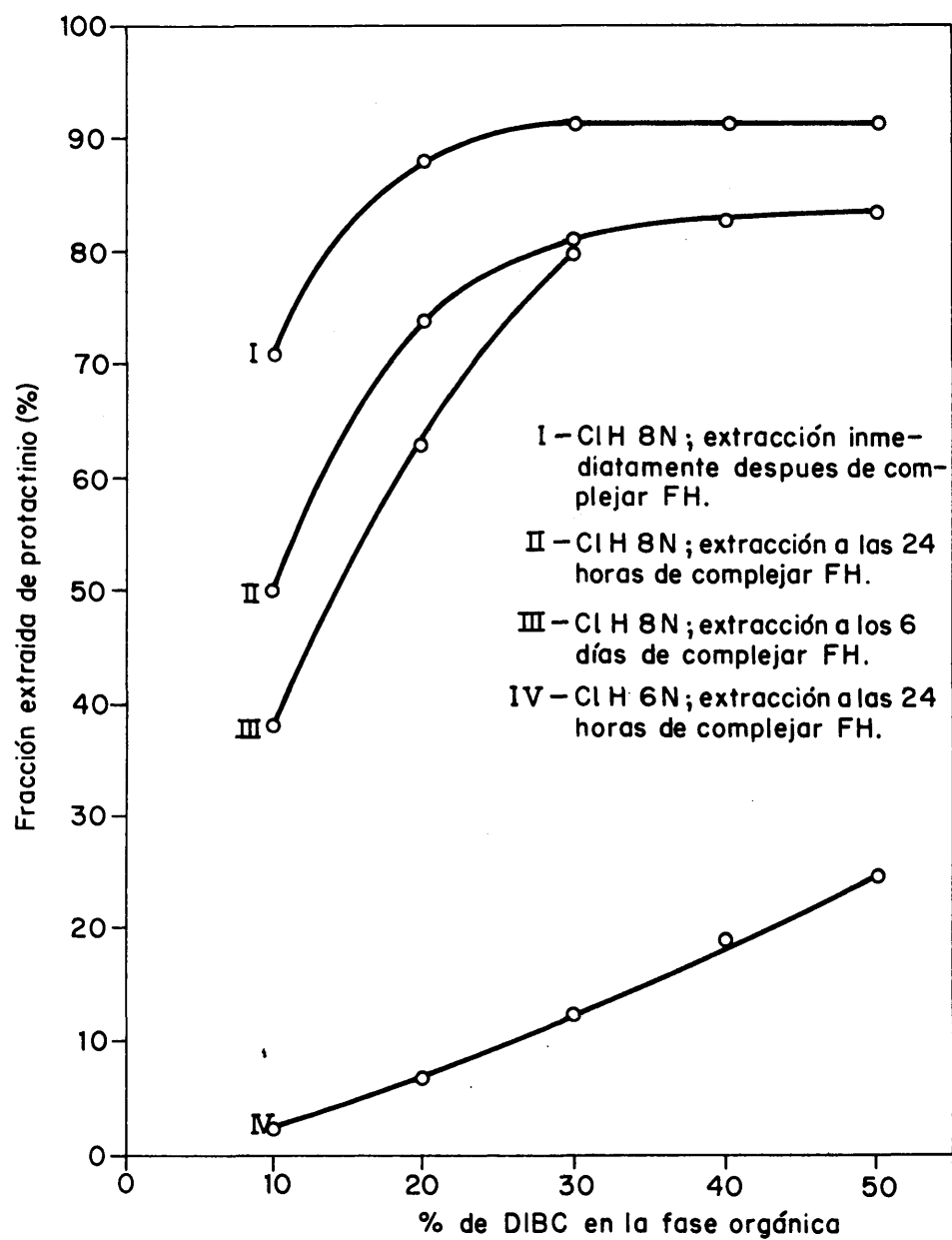


FIG. 2-6. — INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DIBC EN LA FASE ORGANICA Y DE Cl H EN LA ACUOSA SOBRE LA EXTRACCION DE PROTACTINIO.



TABLA 2-17

FRACCION REEXTRAIDA DE PROTACTINIO (%) CON ClH 6N - FH 0,5N  
Y FH 0,1N A PARTIR DE DIBC AL 10% EN XILOL

Composición de la fase acuosa	Vol. fase ac./Vol. fase org.		
	1	1/2	1/4
ClH 6N - FH 0,5N	99,8	99,9	99,6
FH 0,1N	99,9	99,9	99,9

#### 2.3.7. Extracción de ciertos elementos con DIBC

Se ha estudiado el comportamiento de los elementos siguientes representados por sus respectivos trazadores radiactivos, indicados entre paréntesis y cuyo origen se menciona en 2.1.1.:

- circonio ( $^{95}\text{Zr}$ ), niobio ( $^{95}\text{Nb}$ ), molibdeno ( $^{99}\text{Mo}$ ), rutenio ( $^{106}\text{Ru}$ ) y estaño ( $^{113}\text{Sn}$ ).

Cuando ha sido necesario, la solución original del trazador se ha evaporado hasta sequedad, disolviéndose luego en ClH 12N ó ClH 11,8N - FH 0,3N ( $^{95}\text{Zr}$  y  $^{95}\text{Nb}$ ); en este último caso, los ensayos de extracción a partir de ClH exento de FH han sido precedidos de un tratamiento con  $\text{BO}_3\text{H}_3$ . Dado que el trazador de circonio-95 aparece contaminado con su producto de desintegración, niobio-95,

la solución original se ha pasado por una columna de resina aniónica como las descritas en 2.1.; el efluente, prácticamente exento de niobio, se ha tratado con  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y se ha pasado por otra columna igual, recogién dose a continuación la actividad oluida con  $\text{ClH}$  6N; al ser ésta suficientemente elevada, ha bastado tomar unas pocas gotas para obtener, al verterlas en  $\text{ClH}$  conc. una solución prácticamente 12N en este ácido, de la que, por dilución con agua se han obtenido las preparaciones a concentración menor. Los resultados obtenidos en la extracción con DIBC al 10% en xilono se rocogen en la Tabla 2-18, correspondientes a experioncias por triplicado con un valor unidad de la relación entre los volúmenes de las fases; en la misma Tabla se rocogen también los resultados correspondientes a niobio, molibdeno, rutenio y estaño. Convieno señalar que en los casos del molibdeno-99 y estaño-113, en que los productos de su desintegración (tecnocio-99m o indio-113m) son radiactivos de periodo corto, las modidas de actividad después de la extracción se realizaron después de un tiempo de espora suficiente para restablocor el equilibrio radiactivo, en el supuesto de que hubiera sido alterado por tener ambos miembros de la pareja isobárica un comportamiento diferente fronte al DIBC.

El mismo ensayo se ha repetido utilizando como fase acuosa mezclas de  $\text{ClH}$  y  $\text{FH}$ . Los resultados se rocogen en la Tabla 2-19.

En el caso de niobio se ha ostudiado un entorno más amplio de concentraciones de  $\text{ClH}$  y de  $\text{FH}$ , como puede verse en la Tabla 2-20;

TABLA 2-18

FRACCION EXTRAIDA (%) DE ALGUNOS ELEMENTOS CON DIBC AL 10%  
A PARTIR DE ClH

Elemento (Trazador)	Concentración de ClH					
	2	4	6	8	10	12
Circonio-95	0,02	0,07	0,04	1,5	4,7	8,0
Niobio-95	0,46	2,6	3,3	31,8	92,9	92,8
Molibdeno-99	0,02	0,15	1,5	-	5,4	4,7
Rutenio-106	0,08	0,12	0,10	0,06	0,06	0,14
Estaño-113	0,21	0,16	0,39	2,6	4,6	4,1

TABLA 2-19

FRACCION EXTRAIDA (%) DE ALGUNOS ELEMENTOS CON DIBC AL 10%  
A PARTIR DE MEZCLAS ClH - FH

Conc. de ácido (N)		Elemento (trazador)		
ClH	FH	Molibdeno-99	Rutenio-106	Estaño-113
6	0,5	0,8	0,09	0,1
"	2	0,4	0,06	0,1
8	0,5	2,4	0,03	1,6
"	2	1,9	0,3	0,8
10,8	"	3,8	0,09	2,4
11,8	0,5	2,7	0,06	3,1

TABLA 2-20  
FRACCIÓN EXTRAÍDA (%) DE NIOBIO CON DIBC AL 30% A PARTIR DE  
MEZCLAS ClH - FH

Concentración de ClH (N)	Concentración de FH (N)			
	0,5	1,0	3,0	6,0
1	0	0	0,04	0
2	0,9	0,2	0,08	0,1
4	1,0	0,5	1,0	1,6
6	2,9	6,1	6,9	8,1
8	29,4	35,2	39,9	9,3
10	54,0	60,5	33,6	-
11,5	no determ.	63,0	-	-
11,7	64,9	-	-	-

la fracción extraída a partir de FH puro en las concentraciones indicadas en la Tabla, es prácticamente nula. Por otro lado, si se aumenta la concentración de DIBC en la fase orgánica, la fracción extraída a partir de ClH 11,7N - FH 0,5N pasa a ser del 84% con DIBC al 20%, manteniéndose prácticamente en este valor aunque la concentración del agente de extracción llegue a ser del 50%.

El comportamiento global de los productos de fisión del uranio se ha determinado en una serie de experiencias cuyos resul-

tados se reseñan a continuación.

a) Extracción con DIBC al 10% en xileno a partir de ClH 12N con un valor unidad de la relación entre los volúmenes de las fases: el 36% de la actividad pasa a la fase orgánica, siendo debida a niobio-95, según se ha comprobado por espectrometría gamma de alta resolución con detector de Ge(Li); quedan en la fase acuosa agotada circonio-95 y rutenio-103.

b) Id. a partir de mezclas de ClH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  con dos valores de la relación entre el volumen de las fases; los resultados se resumen en la Tabla 2-21, debiéndose indicar que la composición radiactiva de las fases después de la extracción es la misma que en a).

TABLA 2-21

FRACCION (%) DE LA ACTIVIDAD DE MEZCLAS DE PRODUCTOS DE FISION  
EXTRAIDA CON DIBC A PARTIR DE MEZCLAS ClH -  $\text{SO}_4\text{H}_2$

Compn. de la fase acuosa	Vol. fase ac./Vol. fase org.	
	2	4
ClH 11,8N - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0,5N	30,9	27,0
ClH 11,3N - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 2 N	31,8	26,4
ClH 10,6N - $\text{SO}_4\text{H}_2$ 4 N	32,4	24,9

### 2.3.8. Recextracción del niobio

Se han llevado a cabo experiencias de recextracción del niobio partiendo de fases orgánicas constituidas por DIBC al 10% en xileno que contonían niobio-95, empleando para ello diferentes fases acuosas y distintos valores de la relación entre los volúmenes de las fases; los resultados se resumen en la Tabla 2-22.

TABLA 2-22

FRACCION (%) REEXTRAIDA DE NIOBIO A PARTIR DE DIBC AL 10%

Compn. de la fase ac.	Vol. fase ac./Vol. fase org.		
	1	1/2	1/4
FH 0,1N	89,4	78,5	71,3
FH 1 N	89,1	83,8	80,0
ClH 6 N - FH 0,5 N	88,0	73,3	59,9
ClH 6 N - FH 3 N	83,1	72,7	62,9

### 2.4. Establecimiento y aplicación del método analítico

#### 2.4.1. Ataque de las muestras de mineral

Se ha hecho uso de algunos equipos, reactivos, etc., ya mencionados en 2.1.1., 2.2.1., y 2.3.1.; además se han empleado los siguientes patronos de mineral de uranio preparados por la División de Química Analítica de la JEN (140) bajo contrato con el

Organismo Internacional de Energía Atómica y cuya composición química se recoge en la Tabla 2-23<sup>¶</sup>:

- Patrón OIEA-1, que contiene las siguientes especies mineralógicas por orden decreciente de cantidad: cuarzo, limonita, arcilla, pirita, calcosina y torbernita.

- Patrón OIEA-3, con las especies siguientes. Minerales primarios esenciales: cuarzo, ortosa, microclina y plagioclasas; minerales primarios accesorios: circon y turmalina; minerales secundarios: calcita, productos arcillosos, clorita y óxidos de hierro; mineralización: carnotita; clasificación: arenisca feldespática mineralizada en vanadato de uranio.

- Patrón OIEA-4, que es una pizarra clorítica formada fundamentalmente por sericita, cuarzo, clorita, moscovita y biotita, mineralizada por magnetita (escasa), pirita y pochblenda; no se han encontrado en ella minerales secundarios de uranio, aunque dado el tamaño de molienda, pueden existir en la fracción arcilla.

---

<sup>¶</sup> Todos estos datos están contenidos en los Certificados de Análisis correspondiente a cada lote de patrón.

TABLA 2-23  
COMPOSICION QUIMICA (%) DE LOS PATRONES DE MINERAL DE URANIO  
UTILIZADOS

Oxido del elemento	OIEA-1	OIEA-3	OIEA-4
$Al_2O_3$	4,5	6,0	16,5
$B_2O_3$	0,02 <sup>±</sup>	0,003 <sup>±</sup>	0,05 <sup>±</sup>
BaO	0,03 <sup>±</sup>	0,04 <sup>±</sup>	0,03 <sup>±</sup>
BcO	0,003 <sup>±</sup>	—	—
CaO	0,078	0,55	0,52
CoO	—	—	0,004 <sup>±</sup>
$Cr_2O_3$	0,001 <sup>±</sup>	0,004 <sup>±</sup>	0,006 <sup>±</sup>
CuO	0,24	0,02 <sup>±</sup>	0,02
$Fe_2O_3$	10,0	0,5	12,8
$Ga_2O_3$	0,002 <sup>±</sup>	—	0,005 <sup>±</sup>
$K_2O$	—	2,5 <sup>±</sup>	1,4
$Li_2O$	0,06 <sup>±</sup>	—	0,02 <sup>±</sup>
MgO	0,15	1,2	10,6
MnO	0,02 <sup>±</sup>	0,09 <sup>±</sup>	0,35
$Na_2O$	0,07	1,05	0,18
NiO	0,001 <sup>±</sup>	—	0,004 <sup>±</sup>
$P_2O_5$	—	0,1 <sup>±</sup>	0,54
PbO	0,008 <sup>±</sup>	—	0,1 <sup>±</sup>

(cont.)



TABLA 2-23 (Cont.)

Oxido del elemento	CIEA-1	CIEA-3	CIEA-4
$\text{SiO}_2$	76,0	80 <sup>¶</sup>	58,0
$\text{SnO}$	0,003 <sup>¶</sup>	-	-
$\text{SrO}$	-	0,04 <sup>¶</sup>	-
$\text{TiO}_2$	0,04 <sup>¶</sup>	0,33	0,81
$\text{U}_3\text{O}_8$	0,314	0,420	0,344
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,008 <sup>¶</sup>	0,58	0,08
$\text{ZnO}$	-	0,04 <sup>¶</sup>	-

<sup>¶</sup> Resultados espectrográficos semicuantitativos

#### Método utilizado de ataque

A una cantidad del orden de 0,5 g de muestra, pulverizada hasta un tamaño de grano inferior a 200 mallas Tyler, colocada en una cápsula de toflón, se le añaden 5 ml de agua y 10 ml de una mezcla a partes iguales de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{FH}$  concs. y se mantiene el conjunto a la temperatura ambiente durante 1 h. aproximadamente, agitándolo de vez en cuando con una varilla de plástico. Se calienta a continuación suavemente hasta muy poco volumen, procurando que el líquido no hierva o que lo haga, a lo sumo, muy despacio. Se repite luego la evaporación a sequedad añadiendo otros 10 ml

de la mezcla  $\text{NO}_3\text{H} - \text{FH}$ . Se repite el ataque con 15 ml y luego con 10 de FH aproximadamente 11 N, añadiendo en esta ocasión 4 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  6N y evaporando hasta humos de  $\text{SO}_3$ . Esta operación se repite después de agregar otros 10 ml de FH 11N. Finalmente, el residuo se disuelve en 50 ml de FH 0,1N agregado en tres porciones, utilizando cada una para enjuagar la cápsula y pasándola por un filtro de papel para retener el material sólido en suspensión, si lo hay. El filtrado se recoge en un frasco de polietileno.

Los papeles de filtro utilizados en la operación anterior se irradiaron en el Reactor JEN-1 durante dos días (total efectivo: 22 horas) a una fluencia de  $5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , dejándolos luego en reposo durante un mes para que se extinguiera la actividad debida a núclidos de período corto, registrándose a continuación sus espectros, que se recogen parcialmente en la Fig. 2-7; no se aprecian en ellos las bandas características del protactinio (Fig. 2-8).

#### 2.4.2. Purificación inicial de las muestras por intercambio iónico en medio $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{FH}$

La solución resultante del ataque se pasa por una columna de plástico de las siguientes características. Están constituidas por un cuerpo de policloruro de vinilo transparente y un vertedero de polietileno, unidos mediante un tornillo de compresión con una junta tórica de neopreno para asegurar un cierre hermético entre

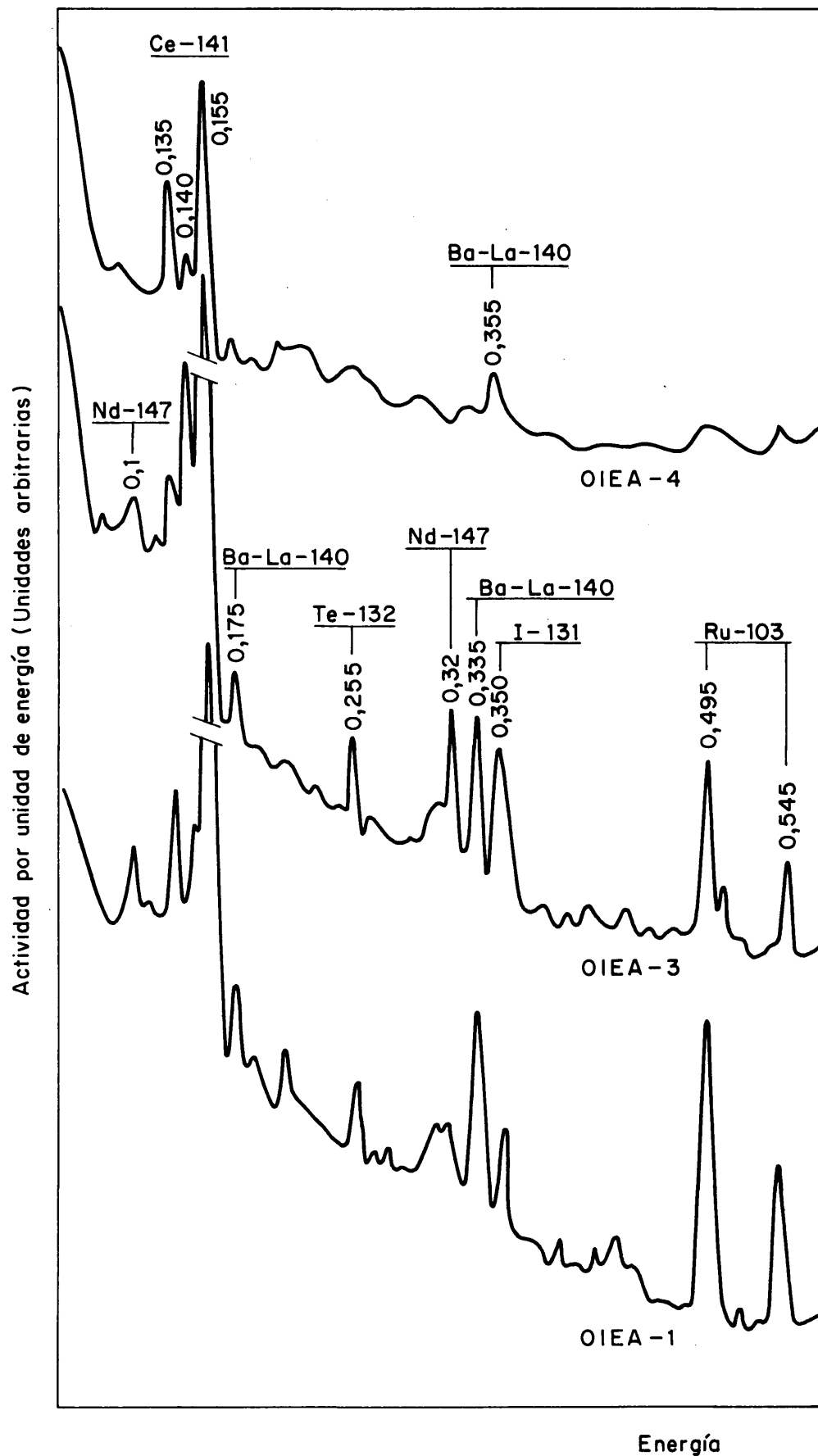


FIG. 2-7. - ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL RESIDUO DE ATAQUE DE MINERALES ACTIVADO CON NEUTRONES.

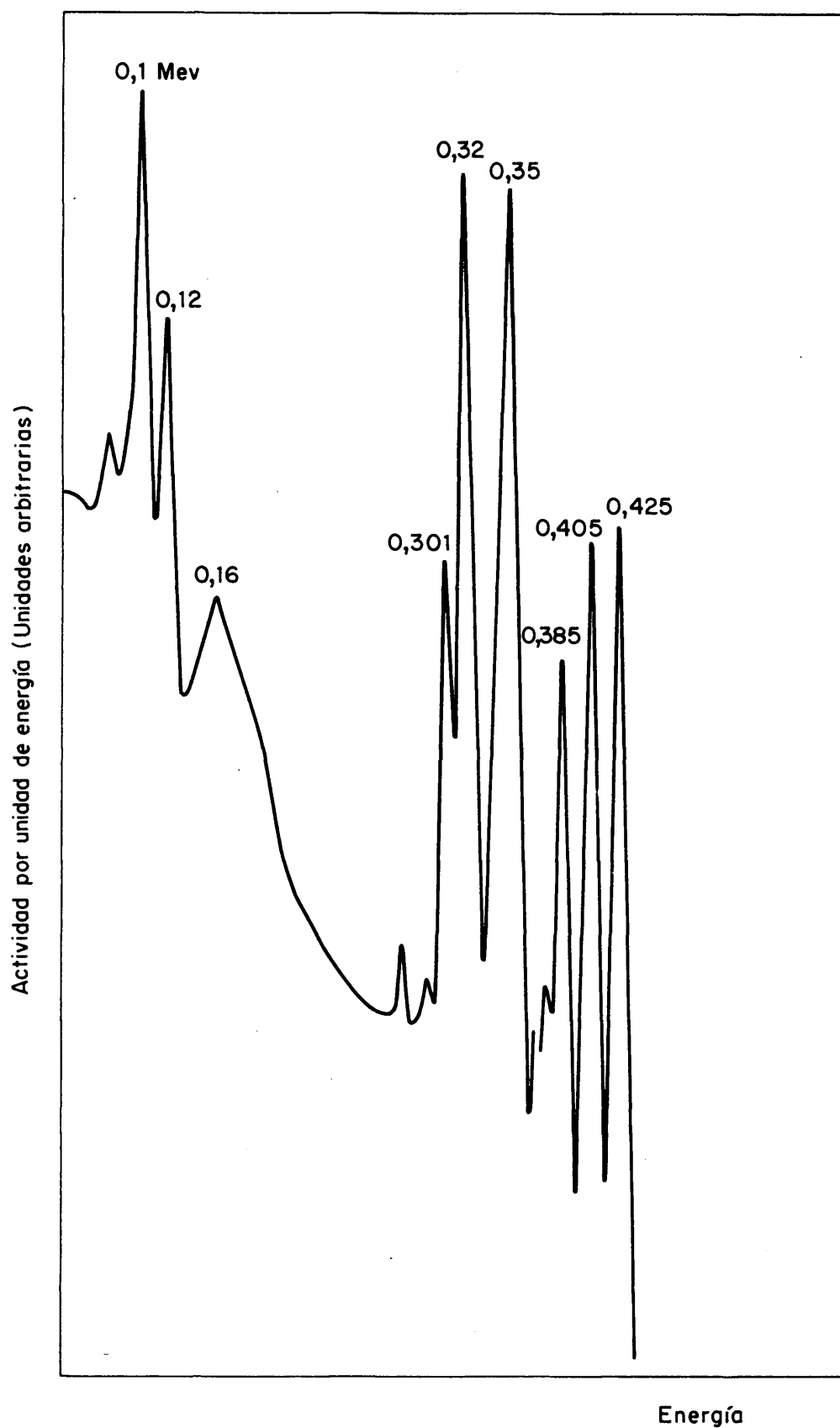


FIG. 2-8.—ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL PROTACTINIO-233  
REGISTRADO CON UN DETECTOR COAXIAL DE Ge(Li) DE 30 cc.

ambas piezas; el vertedero contiene en su interior un obturador hecho de viruta fina de toflón para impedir la descarga de la resina; el cuerpo de la columna termina en una copa también de polícloruro de vinilo de mayor diámetro para facilitar la carga. Estas columnas tienen un diámetro de 11 mm y una longitud útil de 110 mm, utilizándose en ellas la misma resina que en las experiencias descritas en 2.1.1., es decir Dowex 1 x 8 de 100-200 mallas U.S. Std. en forma  $F^-$ , acondicionada según se ha dicho en 2.1.3.; la posición de la superficie libre del lecho se fija mediante un tapón de viruta de toflón. Estas columnas admiten lechos con un volumen del orden de 10 ml y el caudal es de  $0,7 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ , tanto con  $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0,2\text{N} - \text{FH } 0,1\text{N}$  como con  $\text{FH } 0,1\text{N}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 1\text{N} - \text{FH } 1\text{CN}$ .

El volumen de solución resultante de la operación de ataque se pasa por la columna así preparada, procurando que en todo momento el nivel de líquido no pase de 1 cm por encima del tapón de toflón que limita la altura del lecho. A continuación se pasan 50 ml de FH y 50 de  $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 1\text{N} - \text{FH } 1\text{CN}$ ; los dos primeros ofluentes se descartan, recogándose el último.

Se han efectuado experiencias de recuperación de protactinio-233 después de haberlo añadido como trazador durante la fase de ataque de las muestras de minerales. Los resultados se resumen en la Tabla 2-24, donde no se incluyen los correspondientes a la resina porque ha resultado ser prácticamente igual a la del fondo.

TABLA 2-24

ACTIVIDAD RECUPERADA (%) DE TRAZADOR (PROTACTINIO-233) DESPUES DE  
LA PURIFICACION INICIAL POR INTERCAMBIO IONICO DE LA SOLUCION  
RESULTANTE DEL ATAQUE

Muestra	Efluente de carga	Efluente de lavado	Eluido
OIEA-1	1,3	0,2	96,1
"	0,7	0,3	95,8
"	1,7	0,5	97,6
CIEA-3	2,2	0,3	95,0
"	1,6	0,7	94,3
"	0,9	1,2	94,6
OIEA-4	0,5	0,4	97,1
"	1,8	0,9	94,9
"	1,2	0,6	94,1

Se han repetido las mismas experiencias con muestras de los patrones irradiadas durante dos días a una fluencia de  $5 \times 10^{11}$  n.  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$  y dejadas luego en reposo durante quince días, confirmando los espectros obtenidos que el protactinio-233 aparece acompañado de circonio-95, rutenio-103 y trazas de cerio-141, como puede verse, por ejemplo, en el espectro de la Fig. 2-9 correspon-

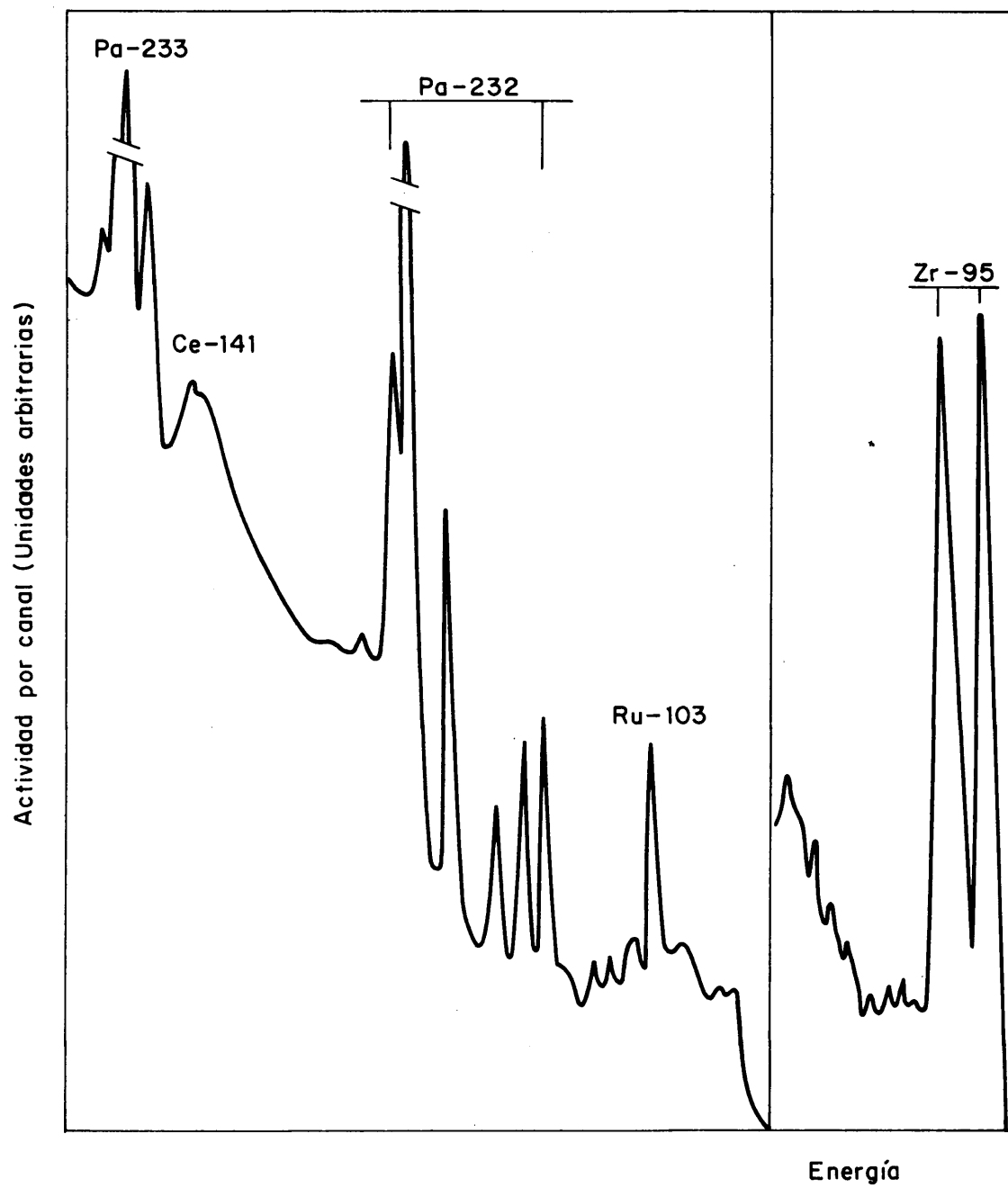


FIG. 2-9. — ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL ELUIDO DURANTE LA ETAPA DE PURIFICACION PREVIA DEL MINERAL OIEA-1 IRRADIADO CON NEUTRONES.

diento al tratamiento de una muestra del patrón CIEA-1 en el que se ha añadido una cierta cantidad de protactinio-233 durante la etapa de ataque para realzar sus bandas. La distribución de la actividad puesta en solución en el ataque se recoge en la Tabla 2-25. Dado que en este caso en el residuo queda retenida una actividad cualitativamente importante, se ha tratado de evaluarla cuantitativamente fragmentando y dispersando cada papel de filtro en 100 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ , 2N -  $\text{FH O}$ , 1N contenidos en un frasco igual a los empleados para medir la actividad de las soluciones. De este modo se ha podido establecer que en el filtro queda retenida una actividad comprendida entre el 60 y el 70% de la propia de la solución resultante del ataque, constituida fundamentalmente por bario-lantano-140 y cerio-141 y -143, además de rutenio-103, neptunio-239 y escandio-46.

#### 2.4.3. Purificación final por extracción

El método aplicado incluye las etapas siguientes:

- a) Evaporación hasta humos de  $\text{SO}_3$  de la solución resultante de la etapa previa de purificación y adición al residuo de 50 ml de  $\text{ClH}$  conc.
- b) Extracción con 25 ml de diisobutilcarbinol (DIBC) al 10% en xilol. Tiempo de contacto: 5 min.



c) Lavado de la fase orgánica con 50 ml de ClH conc.

Tiempo de contacto: 5 min. Trasvaso de la fase orgánica a un embudo de decantación de plástico.

d) Reextracción con 10 ml de ClH 11,7N - FH 0,5N. Tiempo de contacto: 5 min.

TABLA 2-25

DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD (%) RESULTANTE DEL ATAQUE DURANTE LA PURIFICACION INICIAL POR INTERCAMBIO IONICO

Muestra	Efluente de carga	Efluente de lavado	Eluido	Rosina
OIEA-1	45,0	5,9	23,2	26,6
"	49,3	6,2	21,6	22,7
"	47,1	5,4	22,0	23,2
CIEA-3	18,6	4,2	36,8	41,1
"	20,7	3,5	33,4	37,4
"	21,5	5,9	34,2	36,9
OIEA-4	45,4	7,3	18,0	24,4
"	50,1	6,8	21,2	20,0
"	52,1	7,3	17,7	19,3

e) Lavado de la fase acuosa con 20 ml de DIBC al 30%.

Tiempo de contacto: 5 min.

f) Adición a la fase acuosa de 0,5 g de  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , permitiendo durante 15 min. el contacto entre las dos fases mediante una agitación intermitente con una varilla de plástico; filtración para eliminar los restos de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y adición de 10 ml de ClH 4N que se utilizan previamente para enjuagar la vasija utilizada y el material retenido en el filtro.

g) Extracción dos veces con 20 ml de diisobutilcetona (DIBK) equilibrada con ClH 8N. Tiempo de contacto: 5 min. Reunir las fases orgánicas.

h) Reextracción con 15 ml de ClH 6N - FH 0,5N. Tiempo de contacto: 5 min.

La cantidad mínima necesaria de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  en la etapa f) se ha determinado realizando la operación descrita en presencia de cantidades crecientes de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y extrayendo después el protactinio con DIBK, como en la etapa g); los resultados se recogen en la Tabla 2-26 donde se incluyen también los obtenidos cuando la extracción se hace a partir de ClH 12N.

El esquema reseñado se ha aplicado a soluciones puras de protactinio-233, estableciéndose en tres operaciones el balance resumido en la Tabla 2-27.

TABLA 2-26

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD AÑADIDA DE  $\text{BO}_3\text{H}_3$  EN LA FRACCION EXTRAIDA  
DE PROTACTINIC CON DIBK

Cantidad añadida de $\text{BO}_3\text{H}_3$ mg/10 ml	Fase acuosa (ClH)	
	8 N	12 N
75	1,6	88,7
150	22,3	99,8
225	48,2	100,0
300	52,5	99,3
375	81,4	99,4
450	92,3	99,6

TABLA 2-27

DISTRIBUCION DEL PROTACTINIO ( $\text{cpm}^{\#}$  y %) EN EL ESQUEMA PARA LA  
PURIFICACION FINAL POR EXTRACCION

Etapa y fase	Operación		
	1	2	3
Inicial ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N - ClH 11,7N)	147,674 (100%)	145,379 (100%)	147,964 (100%)
b) Extn. con DIBC (fase ac. resid.)	-	30 (0,02%)	21 (0,014%)
c) Lavado con ClH (fase acuosa)	53 (0,036%)	-	295 (0,2%)
d) Reextn. con ClH-FH (fase org. resid.)	-	-	-
e) Lavado con DIBC (fase org.)	-	-	-
g) Extn. con DIBK (fase ac. resid.)	22.162 (14,7%)	12.682 (8,8%)	10.132 (6,8%)
h) Reextn. con ClH6N-FHO,5N			
fase org. residual	18 (0,012%)	-	20 (0,014%)
FASE ACUOSA FINAL	123.250 (83,3%)	130.510 (88,8%)	135.412 (91,5%)

$\#$ cpm: cuentas por minuto

Este mismo ensayo se repitió partiendo de una solución  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - ClH que contenía niobio-95 puro y con otra que contenía circonio-niobio-95 en equilibrio; los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 2-28 y 2-29. Los espectros de radiación gamma registrados con un detector de Ge(Li) coaxial, de 30 cm<sup>3</sup>, ponen de manifiesto que la contribución del circonio puede darse por eliminada a partir de la etapa d).

#### 2.4.4. Purificación del trazador de protactinio-231 por intercambio iónico

La solución empleada de trazador es la obtenida diluyendo hasta 100 ml con ClH 12N - FH 0,3N, 5 ml de una solución ClH 7,5N-FH 1,5N que contenía nominalmente 1 mg de este núclido, adquirida del Radiochemical Centre, Amersham, Reino Unido.

Se han utilizado columnas pequeñas de plástico (cf. 2.1.1.) cargadas con resina DOWEX 1 x 8 de 100-200 mallas en forma cloruro, aplicándose el procedimiento siguiente para la purificación del trazador (128). Se toma 1 ml de la solución de éste y se diluyen a 5 con ClH conc., añadiendo luego 100-200 mg de  $\text{BO}_3\text{H}_3$ ; la suspensión se deja en reposo durante 15 min., agitándola de vez en cuando con una varilla de plástico. Finalmente se vierte la fase acuosa en la columna de resina a través de un tapón filtrante construido por viruta de teflón. Se vierten en la columna 5 ml

TABLA 2-28

DISTRIBUCION DEL NIOBIO ( $\text{cpm}^{\text{**}}$  y %) EN EL ESQUEMA PARA LA PURIFICACIÓN  
FINAL DEL PROTACTINIO POR EXTRACCION

Etapa y fase	Operación		
	1	2	3
Inicial ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ - ClH 11,7N)	102,420 (100%)	113,740 (100%)	110.093 (100%)
b) Extn. con DIBC (fase ac. resid.)	14,374 (14,3%)	16,520 (14,5%)	12,863 (11,7%)
c) Lavado con ClH (fase ac.)	7,127 (7,0%)	8,730 (7,7%)	6,863 (6,2%)
d) Reextn. con ClH-FH (fase org. resid.)	64.320 (62,8%)	74.332 (65,4%)	72.637 (66,0%)
e) Lavado con DIBC (fase org.)	10,876 (10,6%)	9,344 (8,2%)	11,800 (10,7%)
g) Extn. con DIBK (fase ac. resid.)	5,274 (5,2%)	4,381 (3,9%)	6,514 (5,9%)
h) Reextn. con ClH 6N-FH 0,5N			
fase org. residual	-	-	-
FASE ACUOSA FINAL	-	-	-

<sup>\*\*</sup> cpm: cuentas por minuto

TABLA 2-29

DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD DE MEZCLAS DE CIRCONIO-NIOBIO-95  
EN EQUILIBRIO (cpm<sup>‡</sup> y %) EN EL ESQUEMA PARA LA PURIFICACION  
FINAL DEL PROTACTINIO POR EXTRACCION

Etapa y fase	Operación		
	1	2	3
Inicial (SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> - ClH 11,7N)	150.573 (100%)	143.660 (100%)	138.935 (100%)
b) Extn. con DIBC (fase ac. resid.)	81.611 (54,2%)	77.361 (53,9%)	78.220 (56,3%)
c) Lavado con ClH (fase ac.)	9.147 (6,1%)	10.182 (7,1%)	7.225 (5,2%)
d) Reextn. con ClH-FH (fase org. resid.)	48.410 (32,2%)	45.010 (31,3%)	46.960 (33,8%)
e) Lavado con DIBC (fase org.)	7.378 (4,9%)	6.537 (4,6%)	5.280 (3,8%)
g) Extn. con DIBK (fase ac. resid.)	3.538 (2,3%)	4.873 (3,4%)	4.307 (3,1%)
h) Reextn. con ClH6N-FHO,5N			
fase org. residual	-	-	-
FASE ACUOSA FINAL	-	-	-

‡ cpm: cuentas por minuto

de ClH conc., utilizados previamente para enjuagar el vaso de plástico empleado para la mezcla con  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , haciéndolos pasar igualmente por el filtro. Se lava a continuación la columna con otros 10 ml de ClH conc. y se eluye el protactinio-231 con 20 ml de ClH 12,0N - HF 0,3N, recogiendo el efluente de la columna en un frasco de polietileno para su conservación.

La pureza del protactinio-231 así obtenido se ha comprobado tanto por espectrometría gamma (Figs. 2-10, 2-11 y 2-12) como por espectrometría alfa (Fig. 2-13) sobre fuentes obtenidas por evaporación de una solución nítrica del trazador sobre planchetas de acero refractario, en presencia de trietilenglicol. Para pasar del medio originario a  $\text{NO}_3\text{H}$  se tomaron alícuotas de la solución inicial que se evaporaron sobre planchetas de teflón; al residuo se le añadieron unas gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. que se evaporaron de nuevo a sequedad; el residuo, finalmente, se redisolvió en  $\text{NO}_3\text{H}$  conc.

La determinación de la relación entre las actividades gamma y alfa del trazador de protactinio-231 se llevó a cabo de la forma siguiente. En seis frascos tarados de plástico que contenían aproximadamente 15 ml de ClH 11,8N - FH 0,3N se pusieron cantidades variables del trazador purificado, determinándose por pesada el contenido exacto de cada frasco; después de homogeneizar el contenido por agitación, se midió su actividad gamma; a continuación, empleando pipetas de plástico, se tomaron 0,5 ml del



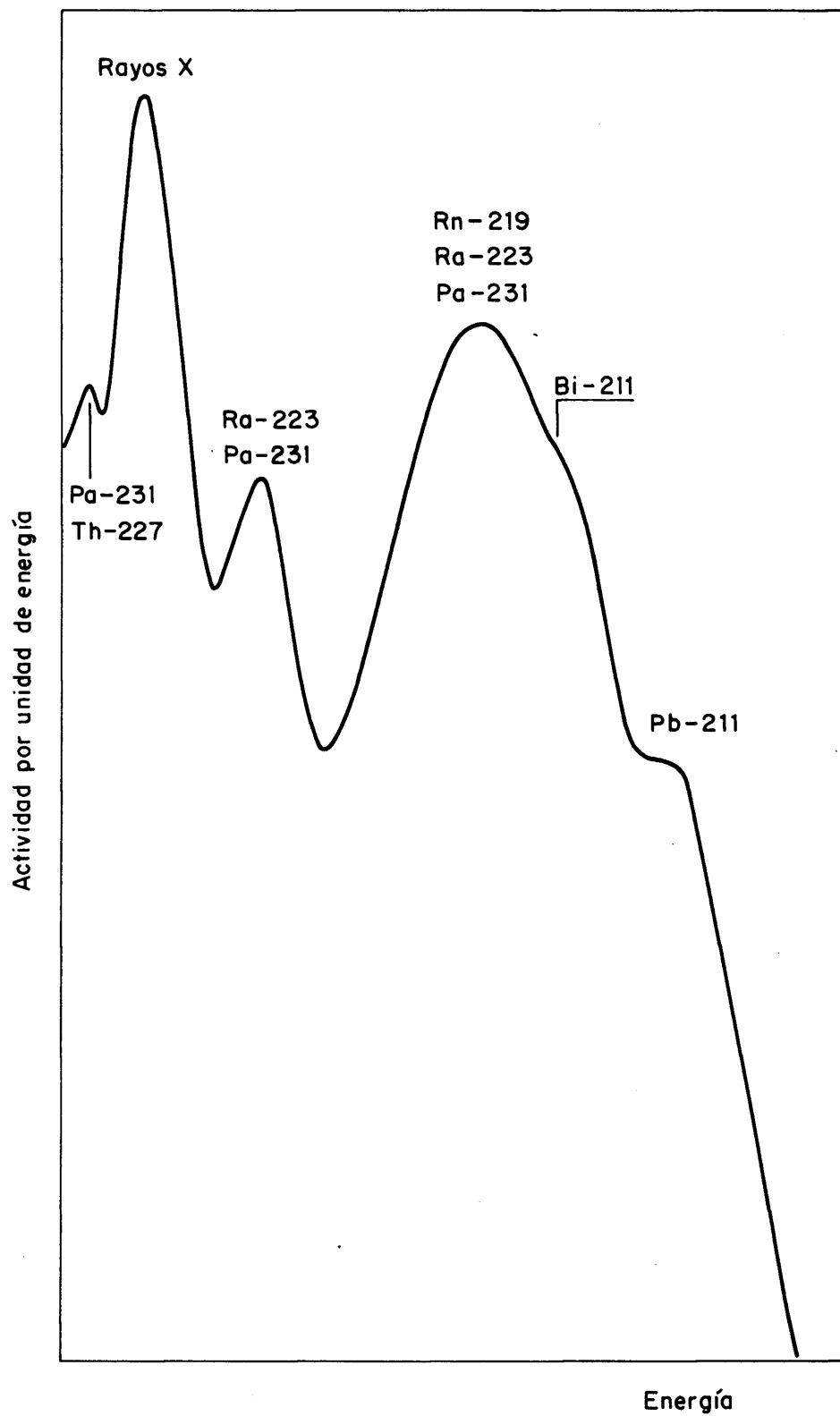


FIG. 2-10. — ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA (1ª PARTE) DE UNA PREPARACION COMERCIAL DE PROTACTINIO-231.

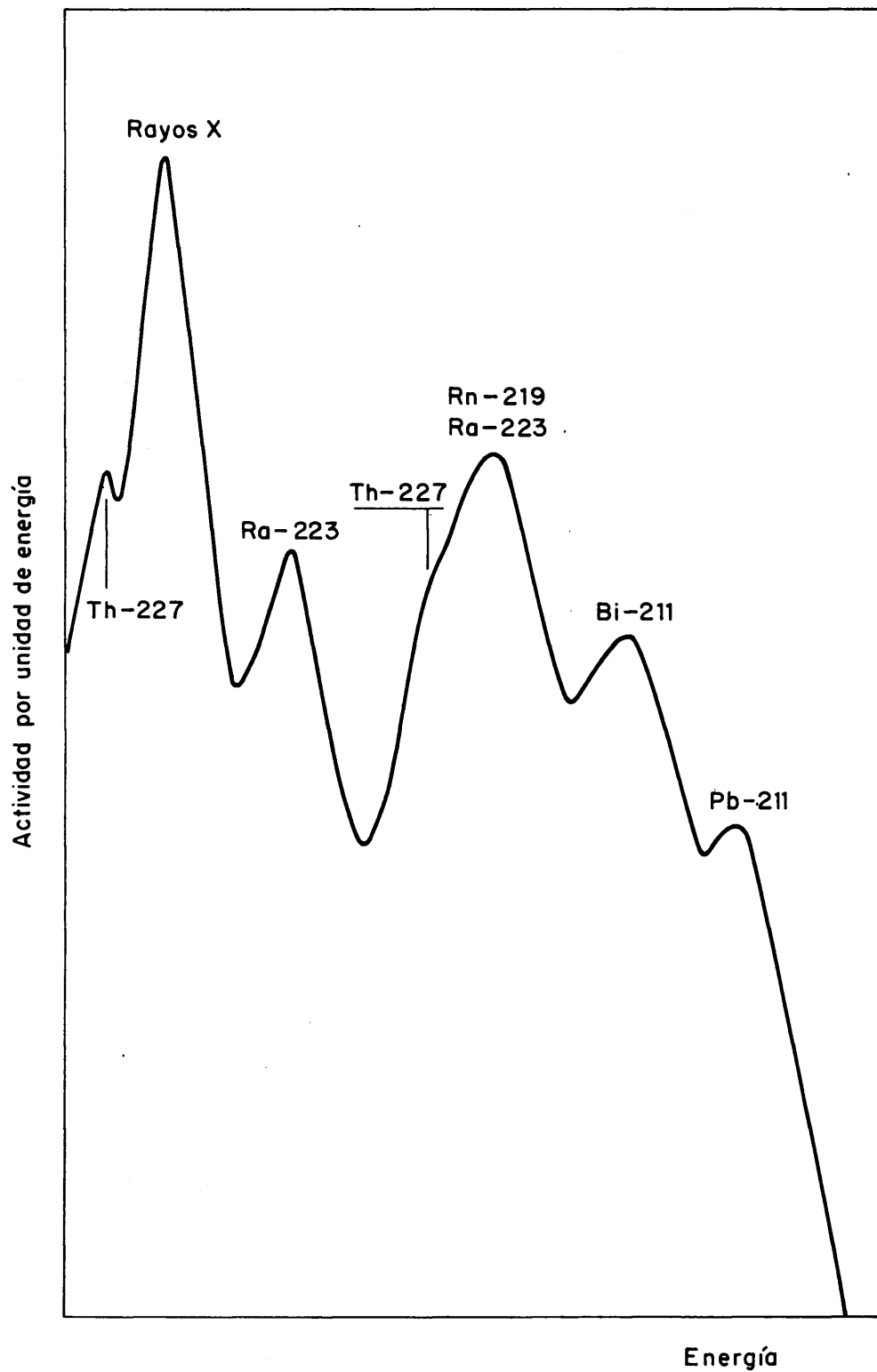


FIG. 2-11.— ESPECTRO DE RADIACION GAMMA (1ª PARTE) DE UNA FRAC-  
CION REPRESENTATIVA DEL EFLUENTE DE CARGA.

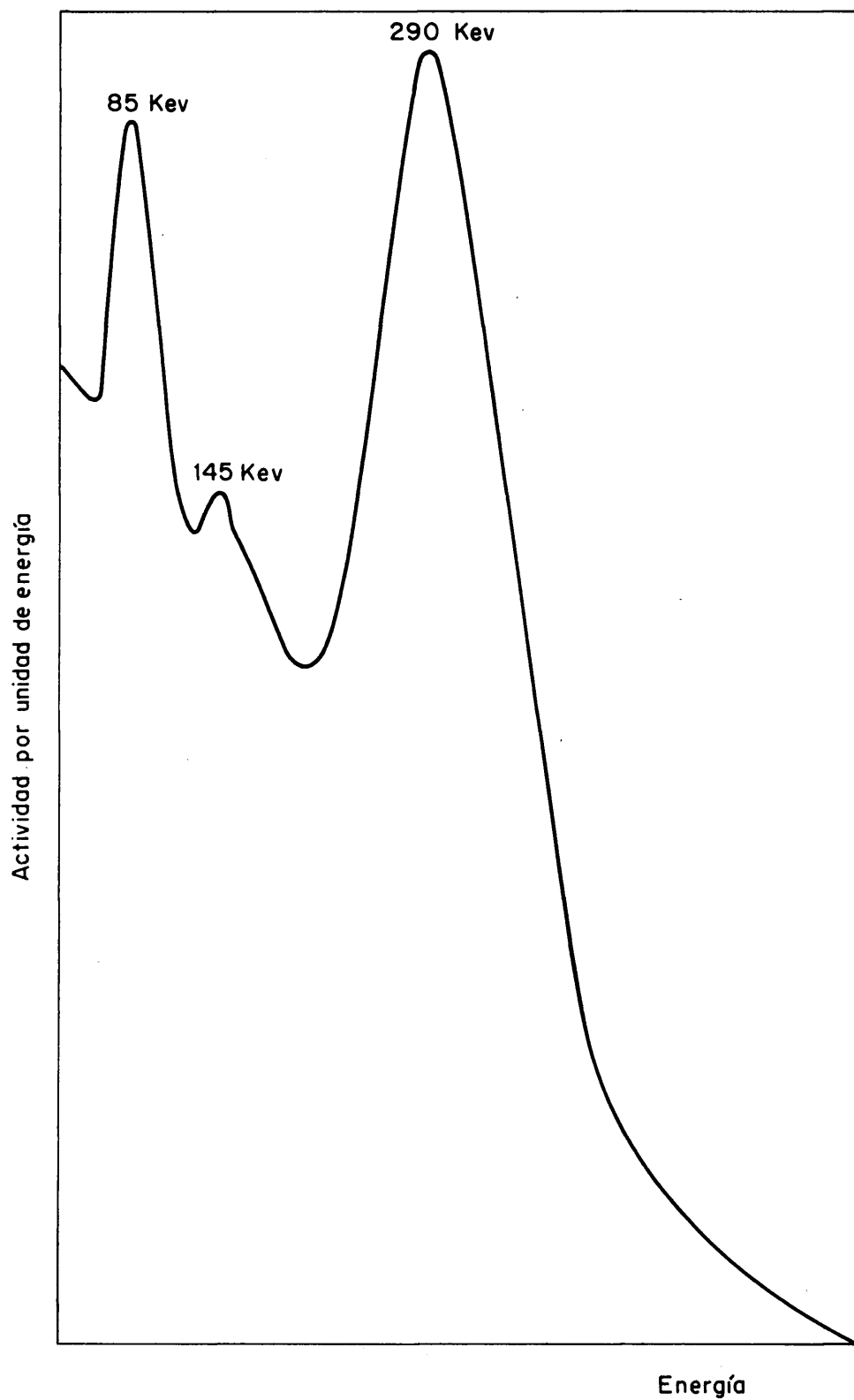


FIG.2-12.— ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL PROTACTINIO-231 PURIFICADO.

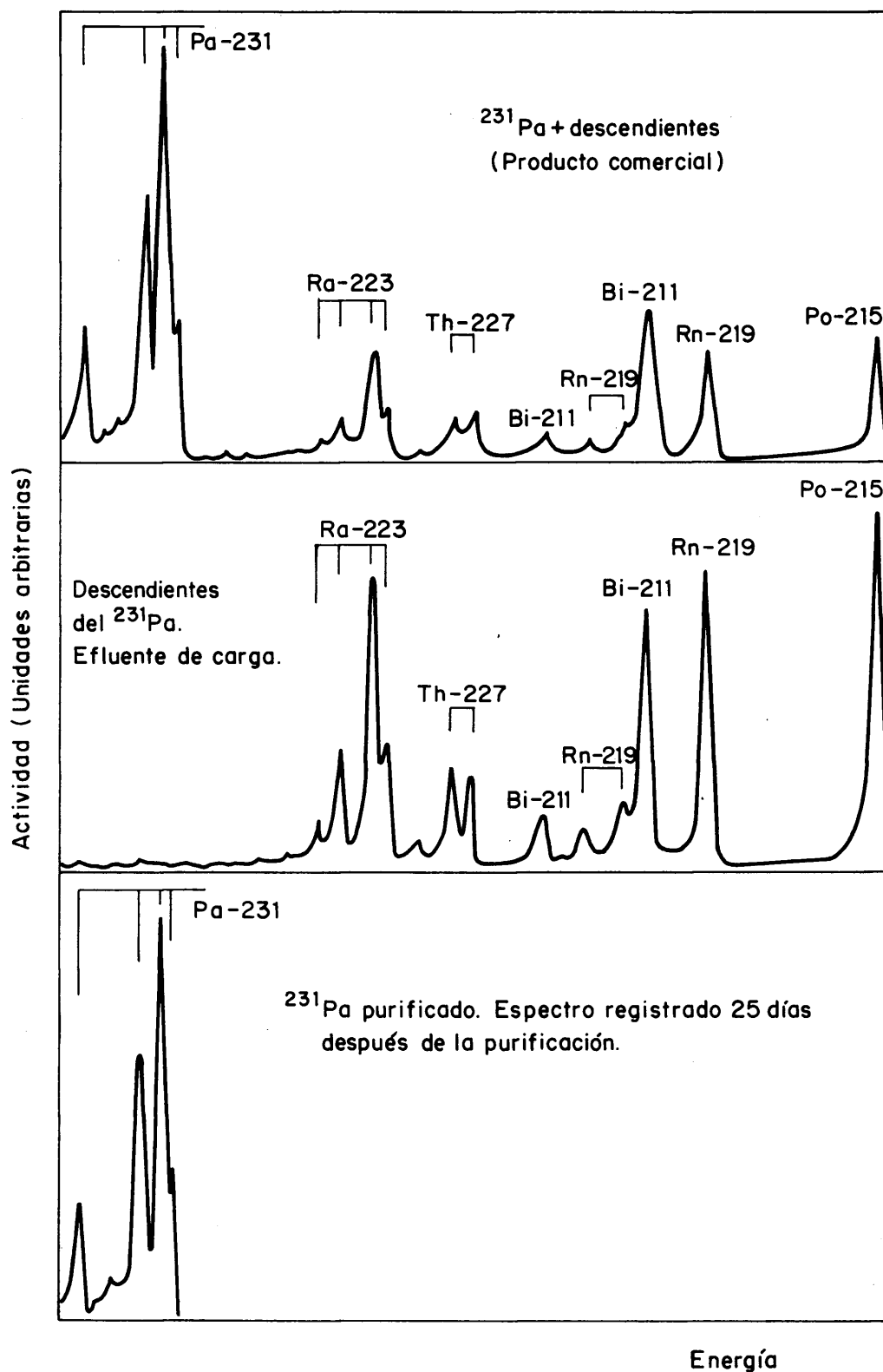


FIG. 2-13.—ESPECTROS DE LAS PARTICULAS ALFA DE LOS COMPONENTES DE LAS FASES OBTENIDAS EN LA PURIFICACION DEL PROTACTINIO - 231.

contenido de cada uno que se vertieron sobre discos de teflón con un reborde hidrofugo formado con barniz ZAPON (128), evaporando luego cuidadosamente el líquido, procurando que no se alterara la forma inicial de la gota; mediante nueva pesada se conoció el peso exacto de cada alícuota tomada, midiéndose su actividad alfa sobre el residuo seco mediante un detector de centelleo con pantalla de SZn ( $\Delta g$ ) acoplado a una escala de fabricación JEN. Con estos datos se calculó la actividad alfa del contenido de cada frasco en el supuesto de que hubiera podido concentrarse en su totalidad sobre el disco de teflón dejando un depósito con las mismas características geométricas que el realmente obtenido. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2-30.

#### 2.4.5. Preparación del patrón

El procedimiento seguido es el siguiente:

a) Se toman 2,5 ml de una solución patrón de torio preparada por la División de Química Analítica de la JEN<sup>§</sup> que contiene 200  $\mu g$  de torio por ml en  $NO_3H$  4N y se diluyen a 25 ml con agua con agitación constante.

b) Se toman 0,5 ml de esta última solución y se depositan

---

<sup>§</sup> El autor se complace en expresar su agradecimiento al Sr. Gómez Pantoja por la preparación de esta solución.

TABLA 2-30

RELACION ENTRE LAS ACTIVIDADES GAMMA Y ALFA DEL PROTACTINIO-231

Actividad gamma (cpm*)	Actividad alfa (cpm*)	Relación $\gamma/\alpha$
170	6870	0,0247
324	14654	0,0221
479	20805	0,0230
576	25722	0,0224
752	31580	0,0238
829	33960	0,0244
Media =		0,0234
s = $\pm 0,0011$ ( $\pm 4,7\%$ )		

---

\* cpm = cuentas por minuto

---

sobre una lámina cuadrada de 4,5 cm de lado de aluminio del 99,5% de pureza y 0,05 mm de espesor, con un peso del orden de 300 mg, adosada a la parte cóncava de un vidrio de reloj de 40 mm de diámetro.

c) Sobre la gota de líquido se dejan caer 3 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. y se evapora lentamente bajo una lámpara de infrarrojo.

d) Finalmente, se separa la lámina de aluminio del vidrio de reloj, se la dobla cuidadosamente por la mitad, se cierran los bordes mediante dobleces paralelos a los lados y se sigue luego doblando hasta tener un paquete alargado.

Determinación de posibles pérdidas de torio durante la preparación del patrón

Preparación del trazador de torio-234: Se ha aplicado el procedimiento descrito por Palomares y Travesí (140), partiendo de una solución de sulfato de uranilo suficientemente vieja para haberse alcanzado en ella el equilibrio entre el torio-234 y su progenitor el uranio-238. De esta solución se coprecipita el torio con  $F_3La$  mediante  $FH$  conc.; el precipitado se lava con agua destilada, se disuelve con  $NO_3H$  conc. en presencia de  $BO_3H_3$  y se repite el proceso tres veces hasta lograr eliminar totalmente el uranio. A continuación se precipitan los hidróxidos de lantano y de torio que, una vez lavados, se disuelven en 20 ml de  $NO_3H$  7N, pasándose la solución obtenida por una columna de resina aniónica DOWEX 1 x 8 de 100 - 200 mallas en forma  $NO_3^-$ ; la columna se lava luego con 80 ml de  $NO_3H$  7N y se eluye, finalmente, el torio con  $ClH$  2,4N. Esta última solución se evapora a sequedad y se redisuelve el residuo con 5 ml de la solución patrón de torio citada en el párrafo a) anterior, siguiéndose luego el procedimiento ya descrito, preparándose cuatro patrones sobre soporte de aluminio. De la solución diluida restante se toman 4 alícuotas de

0,5 ml que se evaporan sobre planchetas de teflón, midiéndose su actividad beta en recuentos de 5 min.; así la actividad específica de la solución resulta ser de  $(12.600 \pm 300)$  cpm/ml al nivel de confianza del 95%, lo que representa un error relativo del 2,4% a este nivel.

Los cuatro patrones se colocan en sendos tubos de centrifuga de plástico y se añaden a cada uno 5 ml de ClH 6N - FH 0,15N, preparados diluyendo con agua en la proporción 1:1 la mezcla ClH 11,8N - FH 0,3N. Una vez disuelto todo el aluminio, con la ayuda de un baño de agua, se transfiere el contenido de cada tubo a un frasco tarado de plástico, completándose el volumen hasta 15 ml con ClH 6N; se determina por pesada el contenido de cada frasco, se toma de cada uno un alícuota de 1 ml que se deposita sobre una plancheta de teflón y por nueva pesada del frasco, se determina con la máxima precisión posible la magnitud del alícuota tomado. El contenido de cada plancheta se evapora cuidadosamente a sequedad bajo una lámpara de infrarrojo, proceso que se repite tres veces después de añadir unas gotas de agua en todas las ocasiones; finalmente, se mide cinco veces la actividad beta de cada plancheta y se determina para cada medida el rendimiento de recuperación de torio con ayuda de los datos anteriores.\* La información

---

\* Conviene señalar que tanto estas medidas de actividad como las de la solución inicial con trazador, se hicieron en la misma jornada, para evitar la introducción de correcciones por desintegración.



así obtenida se somete a un análisis de varianza, que se recoge en la Tabla 2-31, pudiéndose calcular a continuación los límites superiores de las desviaciones típicas al nivel de confianza del 95% dados por las expresiones (142):

$$\text{Para el estimado de } \sigma_0 = L_1 (\alpha) \sqrt{M_0}$$

$$\text{Id. para } \sigma_1 = \sqrt{M_1 L_2^2 - M_0/n}$$

donde  $L_1$  y  $L_2$  son coeficientes que vienen determinados por el número de grados de libertad en cada caso;  $M_0$  es el cuadrado medio estimado de  $\sigma_0^2$ ;  $M_1$  es el de  $\sigma_0^2 \pm 3\sigma_1^2$  y  $n$  es el número de medidas efectuadas de cada muestra. Una vez determinados los límites superiores de los estimados de  $\sigma_0$  y de  $\sigma_1$ , el del estimado de la desviación típica global viene dado por:

$$s = s_1^2 / m + s_0^2 / nm$$

donde  $m$  es, además, el número de muestras tomadas; el valor correspondiente de  $s$  se recoge al pie de la Tabla 2-30, prácticamente igual al del error al nivel de confianza del 95% dado por  $t_\alpha s/n$  ya que en este caso  $n^{\frac{1}{2}} = 2$  y  $t_\alpha = 1,96$ .

Otra serie de patrones preparados del modo indicado al principio de este apartado fueron puestos en solución mediante la mezcla ClH 11,7N - FH 0,3N / H<sub>2</sub>O, si bien añadiendo una cantidad

TABLA 2-31

## PERDIDAS DE TORIO EN LA PREPARACION DE LOS PATRONES

Rendimiento (%) determinado en 5 medidas sobre 4 muestras				
	1	2	3	4
	95,34	97,95	97,18	99,08
	96,35	98,49	96,27	98,62
	96,32	97,54	97,37	98,03
	97,35	98,14	98,52	98,29
	96,05	99,07	98,10	97,65
Media	96,28	98,24	97,49	98,34
Media global	97,59			

## ANALISIS DE VARIANZA

Causas de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Magnitud estimada
Preprn. patrón	11,490	3	3,83	$\sigma_0^2 + 3\sigma_1^2$
Medida activ.	5,763	16	0,36	$\sigma_0^2$

## LIMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TIPICA

Causas de error	Valor absoluto	Valor relativo respecto media global
Preparación patrón ( $\sigma_1$ )	$\pm 7,4 \%$	$\pm 7,6 \%$
Medida actividad ( $\sigma_0$ )	$\pm 0,9 \%$	$\pm 0,9 \%$
Global ( $\sigma$ )	$\pm 3,7 \%$	$\pm 3,8 \%$

conocida de trazador de protactinio-233 al principio del ataque. A la solución resultante se le aplicó el procedimiento de purificación expuesto en 2.4.3.; de la medida de la actividad final, hecha en las mismas condiciones que la inicial, se dedujo el rendimiento de su recuperación; los resultados se recogen en la Tabla 2-32.

#### 2.4.6. Aplicación del método analítico

De los patrones de mineral de uranio reseñados en 2.4.1., se tomaron cantidades del orden de 1 g, pesadas exactamente, que se colocaron en bolsitas hechas de la misma lámina de aluminio utilizada para la preparación de los patrones; a cada bolsita se le adosó un patrón cuya posición se fijó de modo estable mediante una tira de lamina de aluminio en la que se habían grabado marcas para la identificación del contenido. A continuación estos conjuntos se introdujeron en cartuchos de aluminio con tapa roscada que fueron enviados a Francia para ser irradiados en el reactor TRITON del Commissariat à l'Energie Atomique a una fluencia de  $7 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.seg<sup>-1</sup> durante 24 horas, efectuándose los análisis en un periodo de tiempo comprendido entre dos y cuatro semanas después del término de la irradiación.

El procedimiento seguido para el análisis se deduce de lo expuesto en los párrafos anteriores e incluye las etapas siguientes.

TABLA 2-32

RENDIMIENTO DE LA RECUPERACION DE PROTACTINIO-233 A PARTIR DE  
LOS PATRONES DE ORO

Actividad inicial (cpm <sup>±</sup> )	Actividad final (cpm <sup>±</sup> )	Rendimiento (%)
183.527	156.732 c	85,4
165.648	132.353	79,9
173.770	157.957	90,9
175.083	161.777	92,4
158.964	124.310	78,2
Media		= 85,4
s		= $\pm$ 6,3 (7,4%)

Purificación del protactinio-233 formado en las muestras  
de mineral

De cada paquete correspondiente a una muestra de mineral se separa la bolsita que lo contiene; después de rasgarla se vierte cuantitativamente el mineral en una cápsula de teflón donde está ya la solución inicial del ataque en cantidad doble de la indicada en 2.4.1. y una cantidad perfectamente conocida (por

diferencia de pesadas) de trazador de protactinio-231 de actividad específica determinada previamente. Una vez concluido el ataque, el residuo se somete al proceso descrito en 2.4.1., empleando las cantidades de FH 0,1N allí establecidas. A la solución resultante se le aplican los procedimientos de purificación por intercambio iónico y por extracción reseñados en 2.4.2. y 2.4.3. y se mide en condiciones constantes de geometría, la actividad gamma de la solución final contenida en un frasco tarado de plástico, determinándose por diferencia el peso de la misma. Se toma de ella un alícuota de 0,5 ml con el que se prepara una fuente para la medida de la actividad alfa en las condiciones utilizadas para la obtención de los datos de la Tabla 2-30.

#### Purificación del protactinio-233 formado en los patrones

Para su puesta en solución se aplica el procedimiento descrito en 2.4.5. con la única diferencia de añadir a la solución de ataque una cantidad conocida de trazador de protactinio-231. La solución resultante se somete al proceso de purificación reseñado en 2.4.3. y el resto de las operaciones son ya idénticas a las que se acaban de exponer para el caso del mineral.

#### Obtención del resultado analítico

Los datos que se necesitan son los siguientes:

$\underline{A}$  y  $\underline{A}'$  = actividad gamma medida de la solución resultante, respectivamente, del tratamiento de la muestra problema y del pa-

trón correspondiente.

$\underline{a}_i$  y  $\underline{a}_i'$  = actividad alfa del protactinio-231 incorporado al principio del tratamiento del problema y del patrón, respectivamente.

$\underline{a}_f$  y  $\underline{a}_f'$  = actividad alfa medida al final del tratamiento de ambas muestras sobre sendos alícuotas de las soluciones resultantes.

$\underline{p}$  y  $\underline{p}'$  = peso de dichas alícuotas

$\underline{P}$  y  $\underline{P}'$  = peso de dichas soluciones

$\Pi$  = peso de la muestra problema

$f$  = factor de conversión de la actividad alfa del trazador, en actividad gamma.

El resultado analítico viene dado por la expresión siguiente:

$$W = \frac{(pA - a_f F P f) a_f' . P' . a_i . 10}{(p'A' - a_f' F P' f) a_f . P . a_i' . \Pi}$$

Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 2-33, 2-34 y 2-35, donde  $\xi_{0,95}$  representa el error al nivel de confianza del 95% y donde se incluyen los resultados obtenidos por otros en el análisis de las mismas muestras.

TABLA 2-33  
 RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OJEA-1

Muestra	Actividad gamma (cpm <sup>§</sup> )		Rendimiento (%)		Resultado μgTh/g
	Muestra	Patrón	Muestra	Patrón	
1	149.200	193.528	70,7	87,7	9,55
2	147.898	153.175	74,4	82,1	10,67
3	138.763	161.304	73,1	85,5	10,07
4	151.936	188.336	75,0	84,2	9,05
5	132.648	184.679	71,6	83,8	8,39
$\bar{x} =$					9,55
$\epsilon_{0,95} = \pm 0,77 (\pm 8,1\%)$					

Resultados obtenidos por otros autores:

$9,53 \pm 0,54 (\pm 5,7 \%)$  según ref. 128  
 $8,80 \pm 0,33 (\pm 3,8 \%)$  " " 123 y 144  
 $10,3 \pm 2,1 (\pm 20,4 \%)^{***}$  " " 143 y 144  
 $11,9 \pm 0,7 (\pm 5,8 \%)^{***}$  " " 144 y 145

<sup>§</sup> cpm: cuentas por minuto

<sup>\*\*\*</sup> media de tres determinaciones; el error corresponde a la desviación máxima respecto a la media

TABLA 2-34  
RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OIEA-3

Muestra	Actividad gamma (cpm <sup>¶</sup> )		Rendimiento		Resultado µg Th/g
	Muestra	Patrón	Muestra	Patrón	
1	49.160	170.366	72,7	86,4	3,41
2	59.432	167.080	74,8	80,7	3,83
3	52.665	166.747	68,7	88,2	4,04
4	45.230	153.760	71,6	86,2	3,53
5	65.622	172.585	79,2	87,6	4,19
				$\bar{x} =$	3,80
				$\epsilon_{0,95} =$	$\pm 0,29 (\pm 7,6\%)$

Resultados obtenidos por otros autores:

3,43  $\pm 0,25$  ( $\pm 7,3\%$ ) según refs. 123 y 144  
 3,4  $\pm 1,1$  ( $\pm 32,4\%$ )<sup>¶¶</sup> " " 143 y 144  
 4,1  $\pm 0,3$  ( $\pm 7,3\%$ )<sup>¶¶</sup> " " 144 y 145

<sup>¶</sup> y <sup>¶¶</sup>: ver Tabla 2-33



TABLA 2-35  
RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OIEA-4

Muestra	Actividad gamma (cpm <sup>32</sup> )		Rendimiento		Resultado $\mu\text{g Th/g}$
	Muestra	Patrón	Muestra	Patrón	
1	47.766	126.511	66,8	73,0	4,10
2	81.903	184.988	77,1	87,4	5,01
3	62.140	164.286	70,6	87,7	4,66
4	78.913	184.613	78,3	92,4	5,03
5	48.295	155.947	71,7	83,9	3,60
$\bar{x} =$					4,48

$$\epsilon_{0,95} = \pm 0,54 \text{ (} \pm 12,0\% \text{)}$$

Resultados obtenidos por otros autores:

4,25 $\pm$ 0,50 ( $\pm$ 11,8%)	según ref. 128
4,10 $\pm$ 0,14 ( $\pm$ 3,4%)	" refs. 123 y 144
3,9 $\pm$ 0,7 (! $\pm$ 17,9%) <sup>3232</sup>	" " 143 y 144
7,1 $\pm$ 1,3 ( $\pm$ 18,3%) <sup>3232</sup>	" " 144 y 145

<sup>32</sup> y <sup>3232</sup> : ver Tabla 2-33

### 3. DISCUSSION

### 3. DISCUSION

#### 3.1. Purificación del protactinio por intercambio iónico

Dada la finalidad de esta parte de nuestro estudio, que no es otra que la evaluación de la posibilidad de emplear el intercambio aniónico del protactinio en un medio fuertemente complejante y donde, por tanto, este elemento sea estable, para separarlo de otros que lo impurifican frecuentemente, hemos optado por hacer uso de una resina con un tamaño de grano tal que sea compatible con el mantenimiento en una columna de un caudal aceptable sin la aplicación de medios auxiliares, y que permita una velocidad suficientemente elevada de establecimiento de los equilibrios de intercambio, para que, tanto las bandas de fijación como las de elución, sean lo más estrechas posible, en función de las condiciones dinámicas de trabajo y de los coeficientes aparentes de reparto; esto, desde un punto de vista práctico, debe redundar en que se puedan utilizar columnas de dimensiones reducidas y en que los volúmenes de fase acuosa sean en todo caso mínimos.

Por otro lado, el grado utilizado de entrecruzamiento asegura que la forma y dimensiones de los lechos sean estables a lo largo de los cambios de medio necesarios en un proceso de purificación mediante la aplicación no cromatográfica de esta técnica;

además, la información bibliográfica disponible, a pesar de su escasez (cf. 1.3.), pone de manifiesto que los valores del coeficiente aparente de reparto del protactinio y de los elementos que lo acompañan como impurezas, difieren suficientemente entre sí para que sea posible, en principio, alcanzar separaciones satisfactorias sin que la selectividad de la resina sea muy elevada; por tanto, el grado elegido de entrecruzamiento supone un compromiso muy aceptable entre dos necesidades opuestas: gran eficacia de la columna, aneja a un bajo entrecruzamiento, y alta selectividad debida a entrecruzamientos elevados. Otro aspecto que se ha tenido en cuenta en esta elección es la disminución de capacidad de la resina que acompaña a la reducción del entrecruzamiento; aunque no se ha determinado este parámetro en el caso de la resina en forma fluoruro, es de esperar que se cumpla también esa ley en este caso.

La determinación de los coeficientes de reparto del protactinio en mezclas  $\text{FH} - \text{SO}_4\text{H}_2$  no tiene en nuestro caso otra finalidad que el establecimiento de las condiciones más adecuadas para su fijación y su elución; de ahí que no se hayan tenido en cuenta las precauciones necesarias cuando se aplica esta técnica a la determinación de la estructura de complejos y de la naturaleza de las especies en equilibrio en solución (146); el número de experiencias efectuadas con cada fase líquida, ha sido pequeño, ya que no interesa obtener valores del coeficiente de reparto con elevada precisión; igualmente, se ha limitado el número de fases líquidas

ya que, en nuestro caso, carecería de sentido establecer con el máximo rigor la forma de la isoterma correspondiente; finalmente, los productos empleados son de origen comercial y no han sido sometidos a una purificación adicional; las mezclas de ellos se han preparado a partir de esos productos, si bien valorados para conocer su concentración exacta inicial; no se ha determinado la concentración de los ácidos al final de los contactos con la fase resina, ni se ha tenido en cuenta el hinchamiento de la resina durante el contacto a partir del estado de deshidratación parcial producido por la desecación en aire y frente al deshumectador.

Los valores determinados por nosotros del coeficiente de reparto en FH (Tabla 2-1), ponen de manifiesto la rapidez con que se establece el equilibrio del soluto entre ambas fases y, por otro lado, siguen la misma tendencia que los dados en la literatura (24, 54), que corresponde al comportamiento general de los complejos metálicos en procesos de intercambio aniónico; en este caso concreto la rápida disminución del coeficiente de reparto al aumentar la concentración de FH (147) es consecuencia de la gran estabilidad de los fluorocomplejos del protactinio ya comentada en 1.2. Ahora bien, es de destacar el efecto inhibitor de la retención de este elemento que ejerce la presencia del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , incluso en concentraciones muy bajas (Tabla 2-2), de tal modo que el valor de este parámetro llega a ser muy inferior al que alcanza en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  puro de igual concentración (24); por otro lado, los valores

determinados por contacto de lotes de ambas fases son notablemente menores que los obtenidos por elución (Tabla 2-4); aunque estos últimos merecen mayor confianza, quizás pueda explicarse la diferencia entre ambas series de valores teniendo en cuenta que en el primer caso, la penetración de iones sulfato en la resina, favorecida por su mayor afinidad por ella, en relación con la de los iones fluoruro, disminuye la posibilidad de intercambio de los fluorocomplejos de protactinio presentes en la fase acuosa, cuya estructura no resulta alterada por la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dada su mayor estabilidad respecto a la de los sulfatocomplejos; este efecto es tanto más importante cuanto mayor sea la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en la fase acuosa y mayor el tiempo de contacto entre ésta y la resina. Por otro lado, para que tenga lugar el mismo proceso en la columna, provocando la desorción de la banda de protactinio previamente fijada, se requiere el paso de un volumen de eluyente comparativamente elevado, dado que no llega a establecerse el equilibrio entre las dos fases en presencia. Otra razón a tener en cuenta para explicar cuantitativamente estos resultados es la inhibición de la ionización del FH frente a un ácido fuerte como el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que puede conducir a valores de su actividad comparables con los correspondientes a concentraciones de FH muy superiores a las existentes en cada caso. Sin embargo, los resultados de la Fig. 2-1 demuestran que, incluso cuando la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es 0,4N, en presencia de FH 0,1N, el protactinio se retiene cuantitativamente en una banda convenientemente estrecha;

basta, además, lavar el lecho con FH 0,1N en cantidad suficiente para desplazar del volumen intersticial la totalidad del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , para que dicha banda se fije. No obstante, desde un punto de vista práctico, es evidente que la composición de la solución acuosa de carga debe ser FH 0,1N con una concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  no superior a 0,4N y que su volumen no debe ser mayor que cinco veces el del lecho.

El ClH ejerce un efecto inhibitor análogo al del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (Tabla 2-3) dentro de la zona estudiada de concentraciones de ambos ácidos, muy alejada de la explorada por otros autores (cf. 1.3.). Cabe aducir, para explicar cualitativamente el fenómeno, las mismas razones que en el caso del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ : penetración de iones cloruro en la resina debida a que tienen por ella una afinidad mayor que los iones fluoruro; carácter de ácido fuerte del ClH que inhibe la ionización del FH, y, finalmente, menor estabilidad de los cloro-complejos del protactinio respecto a la de los fluorocomplejos, aprovechando repetidamente para la elución del elemento cuando está retenido en una resina en forma cloruro (29).

Los valores muy bajos del coeficiente de reparto en mezclas de FH con ClH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , donde la concentración de estos últimos es comparativamente elevada, aconsejan emplearlas como eluyentes del elemento, según ponen de manifiesto los resultados de la Tabla 2-4; conviene a este respecto señalar que, aunque podrían haberse empleado métodos rigurosos para la determinación de la altura del

plato teórico (148, 149), nos ha parecido suficiente seguir un camino más simple (138) ya que para nuestro propósito nos basta un resultado indicativo. Aunque, por otro lado, los resultados de la Tabla citada indican que la columna presenta la eficacia máxima con las mezclas que contienen  $\text{ClH}$ , estimamos que deben preferirse las mezclas con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , particularmente la  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{1N} - \text{FH 10N}$ , ya que su comparativamente menor eficacia, indicada por la altura evaluada del plato teórico, viene compensada por el valor muy pequeño del coeficiente de reparto; todo ello se traduce en que es igualmente pequeño el volumen de efluente que hay que coleccionar para una recuperación suficientemente elevada. Además, la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es conveniente frente a la purificación ulterior del protactinio, si es necesario eliminar el FH, operación que puede hacerse por evaporación, con lo que al ir aumentando progresivamente la concentración del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  residual, se favorece la formación de sulfatocomplejos del protactinio aniónicos y estables.

La aplicación práctica de estas condiciones de fijación y de elución de este elemento para su purificación por este camino requiere, además, comprobar qué interferencias pueden ocurrir. Hay que contar con macrocomponentes probables, como el hierro, el aluminio y el silicio en el caso de que el protactinio se separe de una matriz mineral y, además, con los productos de fisión del uranio si lo contiene dicho mineral. Los resultados de la Tabla 2-5 demuestran que la retención del hierro es prácticamente nula; aun-



que los datos de Faris (55) indican que su retención puede ser comparativamente importante cuando la concentración de FH es baja, en un medio acuoso que solo contenga este ácido, es probable que, en nuestro caso, resulte inhibida por la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a través de la limitación que éste produce en la ionización del FH; por otro lado, su coeficiente de reparto en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  disminuye fuertemente al aumentar la concentración de éste, llegando a ser de 4,6 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,5N (59), mientras que es inferior a 1 tanto en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 0,1N como en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 1N (60).

Los resultados de la Tabla 2-6 demuestran que el empleo de la mezcla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N como eluyente del protactinio ofrece, además de las apuntadas más arriba, la ventaja de que con ella es total la retención del niobio, un contaminante muy frecuente del protactinio (150); ciertamente, también lo es en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N con menores concentraciones de FH (60), así como con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4N - FH 10N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  8N - FH 10N, lo que pone de manifiesto una diferencia radical de comportamiento entre este elemento y el protactinio, a pesar de que en otras condiciones son apenas distinguibles entre sí. Juegan en este caso dos influencias contradictorias; por un lado, el hecho advertido con anterioridad de que el niobio no es retenido por un lecho de intercambiador de aniones en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (57, 59), mientras que lo es fuertemente cuando el medio acuoso es FH a cualquier concentración (54, 55); de ahí que cuanto mayor es la de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , mayor tiene que ser la de FH para que predomine la

adsorción; de ahí cabe deducir en primer aproximación que la estabilidad de los fluorocomplejos del niobio es mayor que la de los sulfatocomplejos, si éstos llegan a formarse. Por otro lado, el empleo de eluyentes con una concentración elevada de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , como las dos mezclas mencionadas en último lugar más arriba, no es conveniente en nuestro caso; la introducción de mayor cantidad de ácido fijo puede resultar incómoda en etapas posteriores de purificación última del protactinio; además, los resultados de la Tabla 2-7 indican que con ellas, la descontaminación respecto a la actividad global de productos de fisión es considerablemente menor que con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N.

Finalmente, los resultados resumidos en la Tabla 2-8 ponen de manifiesto que el número de contaminantes que cabe esperar que acompañan el protactinio al final del proceso, es comparativamente muy reducido, si se tiene en cuenta que los trazadores empleados corresponden a elementos con propiedades químicas muy diferentes, constituyendo una representación muy completa del Sistema Periódico. Puede apreciarse que el comportamiento del circonio en estas condiciones de trabajo es muy parecido al que exhibe en mezclas ClH-FH (128) y se corresponde con lo que cabe esperar de los valores de sus coeficientes de reparto en FH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  puros (55, 59), debiéndose su elución completa con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N a las causas ya señaladas en el caso del protactinio; en cambio, su coeficiente de reparto en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N - FH 0,1N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N -

- FH 1N es mayor que  $10^3$  (60), en buen acuerdo con su retención prácticamente total en las etapas de carga y lavado de nuestro caso. Como puede verse en la Tabla 2-8, además del circonio, hay que contar con que el protactinio venga finalmente acompañado por molibdeno y estaño; de ambos elementos sólo tiene importancia el primero si se aplica este método de separación a la purificación del protactinio a partir de una matriz radioquímica, como ocurre en la determinación de torio por activación en minerales de uranio; en este caso se forma con buen rendimiento molibdeno-99 acompañado de tecnecio-99m que, sin embargo, tienen periodos de semi-desintegración suficientemente cortos para que desaparezcan al cabo de un tiempo asequible. No obstante, como se verá más adelante, es factible eliminar estos contaminantes residuales por métodos químicos. La espectrometría gamma confirma estos resultados, en cuanto a la naturaleza de los contaminantes radiactivos (cf. 2.1.7.), señalando que hay que contar, además, con rutenio y algo del bario y lantano inicialmente presentes.

### 3.2. Purificación del protactinio por extracción

Como acaba de verse, el método de intercambio aniónico desarrollado por nosotros, permite separar el protactinio de una amplia diversidad de elementos, incluso en el caso de que se trate de una mezcla que inicialmente contenga productos de fisión. Sin embargo, no permite una purificación total ya que queda acom-

pañado de unos pocos de los que inicialmente podían estar presentes. Ahora bien, resulta posible alcanzar este grado de purificación mediante otra técnica como la extracción, si bien dentro de las limitaciones expuestas anteriormente (cf. 1.4.). Por otro lado, la extracción resulta muy atractiva para el fin señalado, ya que su ejecución material es muy simple en estas circunstancias, toda vez que la mayor parte de los contaminantes han sido eliminados en la etapa anterior. Aunque se han descrito en la bibliografía aplicaciones de agentes muy diversos, nuestra atención se ha limitado a aquellos que, en principio, podían ser más eficaces, poco costosos y de aplicación simple y rápida, aprovechando, además, la experiencia adquirida con anterioridad en el lugar donde hemos desarrollado nuestra labor (128).

### 3.2.1. Extracción con ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico (D2EHP)

Este agente orgánico resultaba particularmente interesante porque, de acuerdo con una referencia bibliográfica relativamente reciente, es capaz de extraer el protactinio a partir de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (70) aumentando el tanto por ciento de extracción desde 98,4 con ácido 1N hasta 99,5 con ácido 11N, disminuyendo luego a 90,2 con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  25N y 71,6 con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  30N, resultados que, sin embargo, no hemos podido confirmar, como lo demuestran los datos de la Tabla 2-9, donde se advierte que la fracción extraída de protactinio, que es aceptablemente alta con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N, disminuye luego muy rápidamente cuando se

aumenta la concentración de ácido en la fase acuosa.

Si se tiene en cuenta que el mecanismo de la extracción con este agente y otros similares es un proceso de intercambio catiónico (151), nuestros resultados parecen más fácilmente justificables que los de la referencia indicada más arriba; en efecto, según se ha indicado con anterioridad (cf. 1.2.), cuando la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es mayor que 0,5N, las especies que forma el protactinio son ya de carácter aniónico; esto se traduce en que el coeficiente de reparto del elemento en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sea mayor que  $10^3$  en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,01N frente a resina DOWEX 50 x 8 (24), para descender luego rápidamente hasta 10 en ácido 1N y 2 en ácido 10N, siendo de esperar pues, que la fracción extraída por D2EHP evolucione paralelamente al aumentar la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en la fase acuosa.

Sin embargo, esto no constituiría un inconveniente grave si por este camino pudiera llegarse a una purificación del protactinio; los resultados reseñados en 2.2.3. demuestran que es posible alcanzar una cierta descontaminación en la extracción de productos de fisión en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N con D2EHP ya que sólo pasa a la fase orgánica un 12% de la actividad inicial, quedando retenidos en la acuosa contaminantes que como el rutenio, el bario y el lantano escapan parcialmente a la purificación por intercambio aniónico (Fig. 2-3), encontrándose en la fase orgánica circonio y niobio exclusivamente (Fig. 2-4). Por otro lado, la reextracción del protactinio es inmediata y cuantitativa (Tabla 2-11) con FH inclu-

so de baja concentración, siendo la eficacia de la operación prácticamente independiente del valor de la relación entre los volúmenes de las fases, dentro de los límites estudiados (Tabla 2-12), cosa que no ocurre en la extracción (Tabla 2-10). Desde un punto de vista práctico, este comportamiento, que viene determinado por el valor del coeficiente de distribución, significa que no es posible aprovechar la etapa de extracción para concentrar el elemento en un volumen menor de la fase correspondiente, cosa que, en cambio, puede hacerse en la de reextracción. Ahora bien, aunque los resultados de la Tabla 2-13 demuestran que a baja concentración de FH es posible aprovechar esta circunstancia para dejar en la fase orgánica hasta casi una cuarta parte del circonio y del niobio que acompañan al protactinio en la extracción, si la concentración de FH no es mayor de 0,1N, es evidente que un método que haga uso de D2EHP a partir de una solución sulfúrica no cumple con la condición impuesta inicialmente de llegar a una purificación total del protactinio.

### 3.2.2. Extracción con diisobutilcarbinol (DIBC)

Este agente, como ya se ha visto en 1.4., ha sido ampliamente utilizado para la extracción del protactinio tanto con el fin de determinar el proceso que tiene lugar y las especies que intervienen, como para la purificación del elemento con intención nuevamente demostrativa o bien práctica, estando su eficacia suficien-

temente reconocida en este último caso. Sin embargo presenta el inconveniente, común a todos los agentes de extracción, con naturaleza química de alcohol, cetona, éter y éster de ácido orgánico, de no ser eficaz cuando la fase acuosa está constituida por  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (152), cosa que viene confirmada en nuestro caso por los resultados de la Tabla 2-14, donde puede verse como la fracción extraída de protactinio es inapreciable dentro de un entorno comparativamente amplio de la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; en cambio, los resultados de la Tabla 2-15 demuestran que la extracción es cuantitativa a partir de ClH 12N independientemente de la concentración de DIBC en el disolvente inerte utilizado para constituir la fase orgánica y cuya presencia es necesaria para reducir la viscosidad que adquiere el DIBC en presencia de ClH de esta concentración y para disminuir su solubilidad en la fase acuosa.

Ahora bien, frente a la eventualidad de aplicar este procedimiento de purificación a un ofluente procedente de una etapa de separación por intercambio aniónico con  $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{FH}$ , según se han comentado, debidamente acondicionado para eliminar de él el FH o introducirle el ClH necesario para la extracción, hay que tomar en consideración el posible efecto que pueda ejercer el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que acompañe al ClH en la fase acuosa. Es un hecho conocido (75) que, si el agente orgánico es diisobutilcetona, la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  disminuye la fracción extraída de protactinio cuando su concentración es baja, aumentado ésta luego a medida que se hace mayor la

concentración del ácido, aunque sin llegar a alcanzar el valor correspondiente a ClH puro. De ahí el interés de los datos de la Tabla 2-16 que ponen de manifiesto que en el entorno de concentraciones de ClH comprendido entre 10,5 y casi 12N la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  no es apreciable ni siquiera cuando la fase acuosa es ClH 10,6M -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2M y la relación entre el volumen de la fase acuosa y el de la orgánica es igual a 4. Esto ofrece, por tanto, la posibilidad de extraer el protactinio en condiciones que pueden ser fácilmente satisfechas en nuestro caso, reduciendo incluso sustancialmente el volumen de la fase líquida en que queda confinado en último término y todo ello empleando una solución de DIBC en xileno substancialmente diluida; este último aspecto merece interés toda vez que, al aumentar el coeficiente de distribución con la concentración del agente orgánico (153), puede conseguirse inhibir la extracción de ciertos elementos al emplear soluciones diluidas de dicho agente.

Otra posibilidad para mejorar la purificación del protactinio es intercalar en el proceso una etapa de extracción a partir de una fase acuosa donde la concentración de ácido sea menor; sin embargo, los resultados representados en la Fig. 2-6 indican que su ámbito de aplicación es limitado, ya que con ClH 8N solo se logra extraer el 90% del protactinio si la concentración de DIBC en la fase orgánica es mayor que el 30% y si la operación se hace de modo que no llegue a manifestarse la tendencia del protactinio a la



hidrólisis en soluciones de ClH de concentración inferior a 12N, tendencia que, como puede verse en la citada figura, se advierte claramente en cuanto llega a ser apreciable la "edad" de la solución y es menor la concentración de ácido.

Como indica la Tabla 2-17, la reextracción del protactinio es totalmente satisfactoria tanto con fluorhídrico puro diluido, como con una mezcla de ClH y de FH donde la concentración de este último es también pequeña, pudiéndose nuevamente en esta etapa concentrar el elemento en un volumen sensiblemente reducido de la fase líquida final, resultado que viene confirmado por el valor del coeficiente de distribución ( $< 10^{-3}$ ) en este caso (79); aunque con ClH 2,1N el valor de dicho parámetro es  $10^{-2}$ , lo cual permite reducir igualmente el volumen de la fase donde queda retenido en último término el protactinio, no nos ha parecido oportuno emplear ese medio porque la hidrólisis del elemento sería demasiado acusada, en tanto que queda totalmente inhibida si la fase acuosa contiene FH.

Las consideraciones anteriores acerca de la conveniencia de emplear DIBC lo más diluido posible y la disminución de la extracción a acideces menores en la fase acuosa, con objeto de aumentar la descontaminación respecto a impurezas radiactivas, se aprecia claramente en la Tabla 2-18, donde puede verse que de los elementos que podían acompañar al protactinio después de la etapa de purificación por intercambio aniónico, únicamente el niobio se extrae en

una proporción considerable, si bien la curva de extracción parece estar desplazada hacia una zona de acidez mayor respecto a la del protactinio representada en la Fig. 2-6, lo cual se corresponde con el comportamiento determinado para estos mismos elementos frente al diisobutilcarbinol (76). Los resultados de la Tabla 2-19 señalan que la presencia de FH en la fase acuosa no influye prácticamente en el rendimiento de la extracción del molibdeno, del rutenio y del estaño, en tanto que en el caso del niobio, su extracción resulta poco afectada cuando la concentración de FH es igual o inferior a 1N, disminuyendo luego cuando se sigue aumentando la concentración de este ácido. Es de destacar que este comportamiento contrasta con el que presenta frente a la metilisobutilcetona, con la que la fracción extraída aumenta progresivamente con la concentración de FH para cada valor de la concentración de ClH (154); es de destacar, sin embargo, que los resultados de dicha tabla se han obtenido con una solución muy diluida de DIBC, habiéndose observado, además, que el aumento de la concentración de éste en la fase orgánica se traduce en un aumento sustancial de la fracción extraída de elemento, si bien de modo limitado, según se señala en 2.3.7. Estos resultados, junto con los de la tabla 2-22 sobre la reextracción del niobio, indican que se alcanza la máxima descontaminación posible del protactinio respecto al niobio extrayendo al primero con DIBC al 10% manteniendo un valor máximo de la relación entre el volumen de la fase acuosa y el de la orgánica y reextrayéndolo con ClH de la máxima concentración con el mínimo de FH, con un valor también

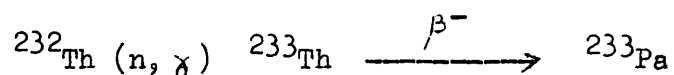
mínimo de la relación entre el volumen de las fases tomadas en el mismo orden. Es evidente, según los datos de la Tabla 2-21 y la información obtenida sobre el comportamiento global de los productos de fisión mediante espectrometría gamma de alta resolución, que la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en la fase acuosa de extracción no afecta al comportamiento del niobio que, en este aspecto, es el mismo que el del protactinio. Finalmente, si la concentración de ClH y de FH se lleva a los límites previstos para la composición final de la solución donde debe encontrarse el protactinio al término del proceso (Tabla 2-22), la fracción de niobio reextraída con soluciones acuosas de esta composición o similar, es aún importante.

### 3.3. Establecimiento y aplicación del método analítico

La información experimental propia comentada hasta aquí pone de manifiesto que, tanto la extracción con DIBC como el intercambio aniónico en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH, proporcionan la posibilidad de separar el protactinio a partir de mezclas complejas de contaminantes radiactivos, alcanzándose en cada caso un grado comparativamente elevado, pero no completo, de purificación. Para llevar ésta a un grado total, cabría reiterar la aplicación de cada uno de los dos procesos, acudiendo a una técnica de análisis frontal, en el caso del intercambio aniónico, apoyada en un estudio riguroso de los parámetros que siguen el comportamiento del protactinio y de sus contaminantes (circonio, molibdeno, rutenio y estaño) y que controlan

los valores de sus coeficientes respectivos de reparto, o, en el caso de la extracción, acudir a la repetición de los ciclos extracción-reextracción para aumentar progresivamente la descontaminación del protactinio respecto al niobio, única impureza que presenta un comportamiento similar. Sin embargo, los resultados experimentales demuestran que ambas técnicas son complementarios en nuestro caso, toda vez que la aplicación consecutiva de las dos en la forma sencilla aquí expuesta es suficiente para eliminar la totalidad de las impurezas.

En la selección, sin embargo, del orden de aplicación de estas dos técnicas hay que tomar en consideración el problema específico de purificación que se plantea. En nuestro caso, en que su utilidad se demuestra mediante el análisis por activación de torio en un caso particularmente difícil, como son los minerales de uranio, es recomendable iniciar la separación y purificación del protactinio mediante el intercambio iónico. Por un lado, el isótopo de masa 233 de este elemento formado en el mineral por irradiación neutrónica a través de las reacciones nucleares:



debe ser, en primer lugar, puesto en solución de tal modo que forme en ella una especie estable, lo cual obliga a que en dicha solución esté presente un anión complejante del elemento, resultando el ión fluoruro particularmente adecuado para este fin, ya que une a

este papel el de permitir eliminar el macroconstituyente del mineral (sílice) durante su ataque y puesta en solución; esta función viene ayudada por la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , cuyo carácter complejante para el protactinio es también notorio. Resulta así que en la composición de la solución resultante del ataque entran ambos ácidos, siendo una simple cuestión de ajuste de sus proporciones relativas que a dicha solución se pueda aplicar directamente el procedimiento descrito de purificación por intercambio aniónico, que permite eliminar en un sólo paso una fracción importante de contaminantes radiactivos, en especial los productos de fisión del uranio que son isótopos de los elementos alcalinos, alcalino-térreos, lantánidos, halógenos y gases nobles, así como macroconstituyentes como el hierro y el aluminio; se une a ello la ventaja adicional, muy importante en ese momento, de que la aplicación de esta técnica no requiere un contacto inmediato del operador con el material activo, lo cual significa una reducción sustancial del riesgo de irradiación personal, sin necesidad de acudir a una mecanización del proceso que sería poco conveniente en una operación a nivel analítico.

Justificado así el orden que debe seguirse en la aplicación de las técnicas estudiadas a la solución de un problema analítico, comentamos a continuación paso a paso, las cuestiones adicionales que ha sido necesario abordar.

### 3.3.1. Ataque de las muestras problema

Dentro del análisis de trazas mediante la técnica de la activación neutrónica es ésta, quizás, la etapa que mayor influencia puede ejercer sobre la calidad del resultado analítico ya que un ataque incorrecto puede introducir un error sistemático por defecto, difícil de detectar si no se tienen debidamente en cuenta los diferentes factores que, de un modo u otro, afectan a la recuperación del núclido en cuya actividad se funda la determinación analítica. Conviene recordar a este respecto que en el análisis por activación, en la modalidad que requiere la destrucción de la muestra, como es nuestro caso, no plantea problema alguno, en términos generales, la determinación del rendimiento con que, al final del proceso, se recupera el núclido de interés, ya que se suele añadir una cantidad conocida de un isótopo del mismo cuya determinación cuantitativa permite, en último término, evaluar dicho rendimiento. Ahora bien, esta adición de portador o de trazador isotópico solo puede hacerse durante el ataque de la muestra, cuando ésta no es inicialmente líquida, pudiendo darse dos situaciones en que la determinación del rendimiento no basta para corregir las pérdidas ocurridas; estas son:

- a) Retención del núclido de interés en el residuo del ataque.
- b) Distinta naturaleza química del núclido artificial después del ataque y del portador o trazador isotópico incorporado.

La retención puede ser debida a un ataque deficiente o a una adsorción en el residuo de parte de la cantidad solubilizada del núclido, siendo necesario, por tanto, evitar ambas posibilidades, cosa que es, en principio, más fácil en el segundo caso ya que hasta para ello que en la fase líquida existan iones capaces de complejar el núclido para dar una especie soluble. Por otro lado, la ausencia aparente de residuo al final del ataque no es indicio suficiente de que éste haya sido completo, así como tampoco la presencia de un residuo apreciable a simple vista puede aceptarse como prueba de que la puesta en solución del núclido de interés no ha sido cuantitativa. La única demostración posible de que la operación ha sido correcta es comprobar que en el residuo o en los materiales que pueden contenerlo (elementos filtrantes, vasijas, etc.) no hay indicios de la presencia de dicho núclido, apoyando, además, esta evidencia experimental en la selección de un método de ataque que tenga en cuenta la naturaleza química de lo que se trata de disolver.

Resulta muy difícil por ahora dilucidar totalmente el aspecto que se acaba de mencionar porque es muy rudimentario el conocimiento de que se dispone acerca del comportamiento y de la estabilización de la forma química de los átomos formados a consecuencia de una reacción nuclear, como es el caso de la formación del protactinio-233 a través del proceso esquematizado en 3.3. (159); ahora bien, sea cual sea esta forma, es evidente, por lo expuesto

en 1.2. que, en presencia de FH, se transformará en un fluorocomplejo estable y soluble, siendo necesario, por tanto, que el ataque transcurra de tal modo que haya una seguridad total de que llegue a haber contacto entre los iones fluoruro de la fase líquida y los átomos de protactinio dispersos en la matriz sólida, teniendo en cuenta que no se encontrarán en cualquier lugar de ésta sino, únicamente, en los módulos del compuesto de torio que exista en ella debido a que la energía de retroceso puesta en juego en la reacción nuclear de formación del protactinio-233 no es suficiente para que éste salga fuera de dichos módulos (159). Por consiguiente, el ataque debe hacer de tal modo que la estructura cristalina del compuesto de torio presente en el mineral, se desmorone para que queden en libertad los átomos presentes de protactinio y éstos, a su vez, se transformen en fluorocomplejos.

La posibilidad de que se formen estos últimos, garantiza, además, la identidad de la forma química del protactinio-233 y del isótopo de masa 231 que hay que añadir como trazador durante el ataque para la determinación final del rendimiento, como se verá más adelante. En efecto, el hecho de que los fluorocomplejos del protactinio sean las especies más estables de este elemento hace que el protactinio-231 pase también a esta forma, si el medio contiene iones fluoruro, independientemente del estado en que se hallara antes de su incorporación a la solución de ataque.



Resulta, por tanto, que para que el ataque sea satisfactorio, es necesario destruir el retículo cristalino de los componentes de la muestra mineral. Ahora bien, aunque en Química Analítica clásica suele preferirse para ello una disgregación con un fundente adecuado a la naturaleza de la muestra y compatible con el curso posterior del análisis, no nos ha parecido aconsejable seguir este camino porque se introducen así cantidades importantes de otros elementos que pueden interferir en las etapas siguientes de separación y purificación (93); además, las elevadas temperaturas necesarias en una disgregación pueden favorecer la combinación del elemento bajo formas refractarias a su posterior solubilización, habida cuenta de que aún es limitado el conocimiento que se posee de su química en estado sólido (155); finalmente, los materiales constitutivos de los crisoles que cabe emplear para una disgregación con los fundentes más aconsejables ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FNH}_4$  y  $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ) pueden permitir la adsorción irreversible, favorecida por la alta temperatura, del protactinio (93, 156).

El ataque ácido está libre de estos inconvenientes, debiéndose, sin embargo, elegir los reactivos de acuerdo con los criterios antes enunciados. El empleo de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{FH}$ , aconsejado desde el punto de vista de la química del protactinio, está, además, recomendado en la literatura no solo para el ataque de minerales en general (157), sino incluso para el previo al análisis de trazas de torio (158), habiéndose comprobado su eficacia en casos simila-

res o idénticos al nuestro (93, 128).

La eficacia del método utilizado, descrito con detalle en 2.4.1., se había comprobado con anterioridad (128), si bien, en esta ocasión se ha ampliado su aplicación a tres patrones de mineral de uranio de composición mineralógica y litológica totalmente distinta, siendo igualmente diferente su composición química (Tabla 2-23). El ataque concluye en nuestro caso con la adición de una cantidad de  $\text{FH } 0,1\text{N}$  tal que la solución resultante no puede tener una concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  superior a  $0,2\text{N}$  siendo, por tanto, utilizable directamente para la etapa siguiente de purificación por intercambio iónico.

Si bien se sabía (128) que no queda protactinio-233 en el residuo, se ha adquirido un grado aún mayor de certeza en este aspecto por el camino indirecto de determinar si en dicho residuo puede quedar torio en cantidad suficiente para dar lugar a una actividad apreciable de protactinio-233 mediante su irradiación con neutrones. El espectro de la Fig. 2-7 demuestra la ausencia de este núclido en el residuo así tratado, lo cual confirma que, a pesar de la distinta naturaleza geoquímica de las muestras empleadas, el método empleado de ataque llega a solubilizar el torio y, con mayor razón, al protactinio dado que este último forma especies solubles con el ión fluoruro, cosa que no ocurre con el torio, debiéndose atribuir la ausencia de éste a la formación de especies fluoruradas coloidales capaces de atravesar el papel de filtro emplea-

do para separar el posible residuo, habida cuenta de que esta filtración se hace inmediatamente después de la adición de FH 0,1N al residuo de la evaporación a humos de  $\text{SO}_3$  y que, por tanto, no hay ocasión para que las micelas de  $\text{FTh}$  formadas en este momento engrosen hasta tamaños retenibles mecánicamente en el filtro. Lo mismo ocurre con las de  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$  (160), cuya presencia cabe esperar en el caso de los minerales manejados, ya que su contenido de aluminio es comparativamente elevado, sobre todo en el OIEA-4.

### 3.3.2. Purificación inicial por intercambio iónico

Comentadas ya en 3.1. las propiedades de la técnica de separación y purificación por este camino desarrollada por nosotros, cabe decir aquí que la forma de la banda de absorción del protactinio (Fig. 2-1) hace necesario utilizar un lecho de dimensiones adecuadas al volumen de la solución de carga con objeto de evitar una posible elución prematura del protactinio; de ahí que, siendo 50 ml el volumen de la solución resultante del ataque, haya sido conveniente emplear columnas proporcionalmente mayores que las descritas en 2.1.1. Como puede verse en la Tabla 2-24, el procedimiento es satisfactorio toda vez que el rendimiento de la recuperación del protactinio en el eluido puede considerarse como cuantitativo cuando se añade como trazador su isótopo de masa 233 durante el ataque de los minerales seleccionados para este estudio; esto mismo demuestra que, tanto el ataque como el manejo posterior de la

solución, se hacen en condiciones en que es nula la probabilidad de pérdida del elemento por adsorción, confirmándose una vez más que las especies formadas del mismo no tienen tendencia alguna a la hidrólisis y polimerización.

La aplicación del mismo método a muestras de los minerales irradiados con neutrones confirma las previsiones hechas anteriormente (cf. 2.1.5. a 2.1.8.), ya que en el espectro de la Fig. 2-9 el protactinio-233 aparece acompañado tan solo de circonio-95, rutenio-103 y trazas de cerio-141; la presencia de este último puede ser explicada teniendo en cuenta que, por existir en la solución presumiblemente libre de portador, su concentración ponderal es tan baja que no llega a alcanzar su producto de solubilidad. Finalmente, la distribución de la actividad total después del proceso de separación por intercambio iónico, recogida en la Tabla 2-25 confirma la conveniencia de esta etapa tanto para simplificar la composición radiofísica de las impurezas que acompañan al protactinio después de olla, como para reducir la actividad total de esas impurezas.

### 3.3.3. Purificación final por extracción

Las consideraciones recogidas en 3.2.2. aconsejan que en la estructuración de esta etapa para la purificación final del protactinio se haga uso de diferentes pasos, agrupados en dos ciclos

de extracción-reextracción para eliminar progresivamente los contaminantes que llegan a ella, debiéndose cumplir además tres condiciones fundamentales:

a) Que el rendimiento final con que se recupera el protactinio sea lo más elevado posible, para mejorar por este camino la sensibilidad del método analítico, y

b) Que la solución final, además de contener protactinio radiofísicamente puro, es decir, exento de todo otro núclido radiactivo, carezca de macrocomponentes no volátiles, cuya presencia, según se verá en 3.3.4. es altamente inconveniente para la medida de la actividad del trazador, un emisor alfa, incorporado para la determinación del rendimiento.

c) Que a lo largo del proceso haya una reducción apreciable del volumen de la fase líquida en que se encuentra el protactinio, debiendo ser mínimo el de la solución final con objeto de mejorar por este otro camino la sensibilidad de la determinación analítica, a través del incremento anejo de las condiciones geométricas en que cabe hacer la medida de la actividad gamma del protactinio-233.

El interés de un primer ciclo de extracción mediante DIBC diluido al 10% es evidente a la vista de lo ya dicho en 3.2.2.; ahora bien, como no es posible aplicarlo a la solución procedente de la etapa de purificación por intercambio iónico, ya que la pre-

sencia de fluorhídrico inhibe totalmente la extracción del protactinio con este agente (Tabla 2-17), hemos optado por eliminarlo mediante evaporación a humos de  $\text{SO}_3$ , operación que efectuada debidamente, no entraña pérdidas del elemento ni siquiera por adsorción una vez ha desaparecido la última traza de FH. La adición al residuo de una holgada cantidad de ClH conc. permite lavar convenientemente el vaso donde se ha hecho la evaporación y llegar a una composición de la solución conveniente para la extracción del protactinio (Tabla 2-16) con una reducción importante del volumen de la fase a donde va éste. El lavado de dicha fase orgánica con un volumen doble de la acuosa garantiza la eliminación de un contaminante seguro (rutenio-103), así como de otros probables (molibdeno y estaño) y reducir la cantidad presente de circonio, mientras que la de niobio resulta también afectada. La reextracción con ClH 11,7N - HF 0,5N permite recuperar cuantitativamente el protactinio en un volumen aún menor de fase líquida y proseguir la descontaminación respecto a circonio y niobio, llevándose ésta última aún más adelante mediante el lavado con DIBC al 30%. Para completar la purificación es conveniente un nuevo ciclo empleando otro agente (diisobutilcetona, DIBK), cuya eficacia para la extracción del protactinio ha sido reconocida con anterioridad y cuya capacidad para extraer circonio y niobio a una concentración media de ClH es menor que la del DIBC (128). Ahora bien, la presencia de FH en la fase acuosa inhibe la extracción con DIBK, al igual que ocurre con el DIBC, por lo que es necesario eliminarlo. Para esta operación

es aconsejable hacer uso de la gran estabilidad del complejo que forma el boro con los iones fluoruro; de ahí la adición de ácido bórico a la solución ClH - FH resultante del ciclo anterior, poniendo de manifiesto los resultados de la Tabla 2-26 la influencia que ejerce el  $\text{BO}_3\text{H}_3$  sobre la fracción extraída de protactinio; cabe destacar que la cantidad necesaria de este último para una extracción prácticamente cuantitativa es tanto menor cuanto mayor es la concentración de ClH, aspecto que debe estar relacionado con el aumento de la estabilidad de los fluorocomplejos del protactinio con la concentración de ión cloruro. La fase acuosa resultante de este último ciclo cumple holgadamente con las condiciones establecidas al principio de este apartado ya que el volumen es pequeño, los macroconstituyentes (ClH y FH) son volátiles y la descontaminación lograda es muy elevada, lo mismo que el rendimiento de la recuperación de protactinio; este último aspecto viene apoyado en los datos de la Tabla 2-27.

A su vez, los de la Tabla 2-28 acerca de la eliminación del niobio garantizan un factor de descontaminación no inferior a  $10^5$  que, unido al también mínimo de  $10^2$  alcanzable en la etapa de intercambio iónico, asegura la eliminación total de este elemento, particularmente enojoso. Lo mismo cabe decir respecto al circonio, de acuerdo con la Tabla 2-29, alcanzándose un factor de descontaminación mínimo también del orden de  $10^5$ , si se tiene en cuenta que en la mezcla inicial de trazadores de circonio y niobio-95, la ac-

tividad del primero era sensiblemente superior a la del segundo, pudiéndose afirmar que el circonio-95 queda totalmente eliminado en el primer ciclo de extracción.

#### 3.3.4. Determinación del rendimiento mediante protactinio-231

Cuando en la aplicación de la técnica del análisis por activación es necesario separar y purificar el núclido en cuya actividad se funda la determinación analítica, es generalmente conveniente introducir una cantidad de portador del mismo al iniciar el proceso radioquímico; de este modo, la cantidad de portador recuperada al final de dicho proceso permite evaluar el rendimiento químico logrado e introducir la corrección oportuna en la actividad del núclido de interés. Ahora bien, en nuestro caso particular surge la dificultad de que no existe en la naturaleza ningún isótopo estable del protactinio o cosequible en cantidad suficiente para hacer el papel de portador en el sentido habitual de la palabra, limitándose las posibilidades de trabajo al empleo de su isótopo de masa 231 que reúne las siguientes características favorables:

a) Es un emisor de partículas alfa, es decir, fácilmente distinguible del protactinio-233 en cuanto a la medida de su actividad.

b) Tiene un periodo de semidesintegración muy largo, de unos 34.000 años, por lo que es innecesario tener en cuenta su



desaparición durante el trabajo analítico.

c) Cabe disponer de él comercialmente.

Ahora bien, presenta algunos inconvenientes:

a) El hecho de ser un emisor alfa obliga a tomar ciertas precauciones para la medida correcta de su actividad, siendo fundamental para ello que la solución que lo contiene carezca de materiales no volatilizables.

b) Es también un emisor gamma (161), como puede verse en la Fig. 2-12, debiéndose tener en cuenta esta contribución, si la medida de la actividad del protactinio-233 se hace mediante este mismo tipo de radiación.

c) Es uno de los términos iniciales de la serie radiactiva natural encabezada por el uranio-235, por lo que existe en los minerales de uranio; además sus descendientes crecen a partir de él con una rapidez comparativamente elevada después de su purificación.

La relación genética entre el uranio-235 y el protactinio-231 hace que, en virtud de la ley matemática que rige la condición de equilibrio secular, en un mineral de uranio no perturbado geológicamente desde su formación durante la consolidación de la corteza terrestre, haya 0,3  $\mu\text{g}$  de protactinio-231 por gramo de uranio de composición isotópica natural; esto significa que en nuestro

caso (cf. Tabla 2-23) la cantidad de este núclido existente por gramo de mineral sea del orden de  $10^{-3}$   $\mu\text{g}$ , equivalente a 2.3. desintegraciones por segundo; si la eficacia global del detector empleada es del 50%, máxima posible con el de centelleo adecuado para este fin, con pantalla luminiscente de  $\text{SZn(Ag)}$ , la actividad correspondiente será de 72 impulsos por minuto. Frente a este hecho caben dos soluciones:

- a) Tener en cuenta esta contribución.
- b) Utilizar una cantidad tal de trazador que el error producido por esta contribución sea despreciable.

El crecimiento de sus descendientes está regido por la llamada ecuación de Bateman (162) que, aplicada a este caso particular (128), permite establecer que incluso tres meses después de la purificación del protactinio-231, la contribución de sus descendientes a la actividad total no llega al 4 por ciento. Esto, que no interfiere prácticamente en la utilización del trazador, una vez puro, en una campaña analítica exige, sin embargo, purificarlo si el tiempo transcurrido desde la última purificación es mayor que el mencionado o si se parte de una preparación comercial, como queda suficientemente de manifiesto en la Fig. 2-13. De los distintos métodos disponibles para dicha purificación (cf. 1.3.1. y 1.4.1.) hemos preferido el de intercambio aniónico en medio  $\text{ClH}$ , aplicado anteriormente con pleno éxito en nuestro laboratorio (128) para la preparación de protactinio-233 a partir de  $\text{ThO}_2$  irradiado con neu-

trones y para el análisis por activación de torio en minerales de uranio. El grado obtenido de purificación se aprecia tanto en los espectros gamma de las Figs. 2-10 a 2-12, como en los de las partículas alfa de la Fig. 2-13, siendo de esperar que, con este método, sea muy elevado si se tienen en cuenta las características radiactivas y la naturaleza química de los descendientes del protactinio, entre los que se cuentan un homólogo de las tierras raras (actinio-227), un isótopo del torio (torio-227), un elemento alcalino-térreo (radio-223), uno alcalino (francio-223), un gas noble (radón-219) e isótopos del bismuto, plomo, polonio y talio; de todos ellos, los únicos que se adsorben en el lecho de resina son estos últimos, pudiéndose eluir parcialmente con el protactinio (32); ahora bien, su periodo de semidesintegración es tan breve<sup>¶</sup> que basta dejar reposar unas pocas horas la solución purificada de protactinio para que se autoextinga la cantidad que pudiera haber de ellos al principio de la separación, ya que en dicha operación se rompe la cadena de filiaciones radiactivas y el ritmo de crecimiento de la actividad global de los descendientes viene controlado por las constantes de desintegración del actinio-227, del torio-227 y del radio-223, cuyos valores son muy pequeños.

La conveniencia de la solución adoptada para medir la acti-

---

<sup>¶</sup> el mayor, dentro del grupo considerado, es el del plomo-211, con 36,1 min. (7)

vidad alfa del trazador con un error mínimo ha sido previamente demostrada en nuestro laboratorio (128) mediante la aplicación de la técnica estadística del análisis de varianza a los resultados obtenidos de dicha actividad. Por último, los resultados obtenidos en la determinación de la relación entre las actividades gamma y alfa del trazador (Tabla 2-30) demuestran que su valor es muy pequeño en las condiciones adoptadas para la medida de dichas actividades y que es independiente de la concentración del trazador en su solución; por ello se le puede utilizar para evaluar la corrección correspondiente en su utilización práctica.

### 3.3.5. El patrón

Desde un punto de vista teórico, es posible obtener el resultado de un análisis por activación partiendo de datos físicos y experimentales, como fluencia neutrónica y características del espectro de neutrones, sección eficaz del núclido que sufre la reacción nuclear y forma de variación de la misma con la energía de las partículas, constante de desintegración del núclido artificial producido, duración de la irradiación, tiempo transcurrido hasta la medida absoluta de la actividad producida y valor de ésta. Sin embargo, en general, algunas de estas magnitudes no se conocen con precisión suficiente por lo que es necesario acudir a una determinación relativa, al igual que ocurre con otras técnicas analíticas, comparando la actividad obtenida a partir de la muestra problema con la

de un patrón irradiado y procesado conjuntamente.

Aunque idealmente el patrón debe tener las mismas características físicas y químicas que el material a irradiar (163), este requisito es difícil de satisfacer en el caso del análisis por activación, toda vez que su elevada sensibilidad y su casi específica aplicación a la determinación de trazas, hacen que en muchos casos sea imposible contar con muestras de materiales naturales cuyos microcomponentes se hayan podido analizar con suficiente exactitud mediante otras técnicas.

En el caso concreto de la determinación de torio por activación mediante protactinio-233, se han utilizado patrones de diferentes tipos:

a)  $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$  sólido (30, 98, 103); tiene el inconveniente de que, si no se usa una balanza con sensibilidad del orden del  $\mu\text{g}$ , hay que pesar cantidades del orden de decenas de mg para evitar que sea importante el error de pesada; esto obliga a diluir mucho el patrón, una vez irradiado, para que sean del mismo orden las actividades suya y del problema, pudiéndose con ello introducir un error sustancial.

b) Soluciones de  $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$  (98, 131); aunque se evitan los inconvenientes anteriores, se corre el riesgo de que la composición del disolvente cambie durante la irradiación, favoreciendo la adsorción del protactinio-233 formado.

c) Depósitos de una sal de torio sobre un soporte adecuado por evaporación de una solución; como soporte se han usado ampollas de cuarzo (100, 127), polvo de sílice (53), plástico (145) o, finalmente, una lámina de aluminio (99, 101, 128); todos ellos, salvo el plástico resisten bien la radiación y permiten que el tratamiento posterior del patrón sea fácil, presentando, sin embargo, el aluminio ventajas que comentaremos a continuación.

d) Un material idéntico al que se va a analizar, al que se incorpora una cantidad conocida de torio (99); no parece ofrecer ventaja alguna sobre el empleo de aluminio ya que la forma química en que se encuentra el torio en estas condiciones no tiene el menor parecido con la posible en la muestra problema (un meteorito en el caso citado).

A la vista de estas razones hemos optado por emplear como patrón depósitos de  $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$  sobre aluminio, preparados como se indica en 2.4.5., de tal modo que contengan cada uno 10  $\mu\text{g}$  de torio. Estos patrones ofrecen las ventajas, ante la imposibilidad de contar con otros que cumplan la condición ideal antes apuntada, de que su preparación es sumamente fácil, de que cabe modificar a voluntad la cantidad depositada de torio, no ofrece dificultades la puesta en solución del patrón y su tratamiento posterior y, finalmente, una vez empaquetado y comprimido, tiene un tamaño tal que se puede poner muy cerca de la muestra problema, con lo que no son necesa-

rias las correcciones por los diferentes flujos neutrónicos recibidos por ambas muestras.

Es evidente que entre la forma química del torio en el patrón y en el problema no existe la menor analogía, pero la repercusión práctica de ello es despreciable siempre que se cumplan las condiciones siguientes:

a) Que la puesta en solución del protactinio a partir de las dos muestras sea total; esto no ofrece dificultad en el caso del patrón como tampoco la ofrece en el del mineral problema, según se ha visto ya.

b) Que en el tratamiento de las dos muestras se tengan las precauciones que aconseja la química del protactinio de tal modo que el comportamiento de éste sea igualmente reproducible.

c) Que se conozca con precisión suficiente el rendimiento con que se recupera el protactinio a partir de las dos muestras.

Un aspecto del máximo interés es la reproducibilidad del contenido de torio en los patrones; el ensayo efectuado para comprobarla y cuyos resultados se recogen en la Tabla 2-31 es suficientemente concluyente ya que los valores máximos de las desviaciones típicas, al nivel de confianza del 95% son muy aceptables. Por otro lado, no debe sorprender que la cantidad media recuperada de torio sea ligeramente inferior al 100%, ya que puede haber per-

didas de tipo mecánico que, sin embargo, consideramos que en nuestro caso han de ser despreciables, debiéndose atribuir a la autoabsorción de las partículas beta el hecho de que el porcentaje de recuperación sea sistemáticamente inferior a 100. En efecto, ténganse en cuenta que estas recuperaciones se han determinado comparando dos actividades beta, la de una solución de torio-234 exenta de portador y otra que contiene iones aluminio, siendo inevitable en este último caso la existencia de un depósito sólido pequeño, pero apreciable, en el que se ha de dejar sentir la autoabsorción de las partículas emitidas por el trazador empleado.

Finalmente, el ensayo efectuado para determinar la recuperación de protactinio-233 después de la puesta en solución de patrón y de aplicar el método de purificación descrito en 2.4.3., demuestra que las pérdidas que ocurren no son atribuibles a la presencia de aluminio como macroconstituyente principal ya que se corresponden con las propias de dicho método de separación. Hay que advertir que en este caso, según quedó demostrado en una ocasión anterior (128), es innecesario aplicar la totalidad del método de separación y purificación previsto para los minerales de uranio, ya que la composición radiofísica de la solución resultante del ataque de los minerales de uranio es mucho más sencilla, bastando simplemente los dos ciclos de extracción-reextracción para conseguir una descontaminación muy elevada.



### 3.3.6. Calidad de los resultados analíticos

Dado el carácter exclusivamente demostrativo de la parte de nuestra labor experimental recogida en 2.4.6., hemos creído necesario que, aún limitando nuestra atención a minerales de uranio de los típicamente utilizados para el beneficio de este elemento, los resultados obtenidos y las conclusiones que cupiera sacar de ellos fueron lo más generales posible. De ahí que los tres minerales seleccionados sean radicalmente diferente entre sí, tanto desde el punto de vista de la forma mineralógica de uranio que contienen, como de la composición litológica de la ganga e, incluso, de su origen geográfico; dentro de este último aspecto hay que decir que el patrón OIEA-1 se preparó a partir de una torbernita española, el OIEA-3 a partir de una carnotita de los Estados Unidos y el OIEA-4 a partir de una uraninita australiana. Es por tanto previsible que el torio que, por su origen geoquímico, debe estar incluido en la ganga, se encuentre en cada patrón bajo una forma diferente.

El cálculo del resultado analítico se ha hecho mediante la ecuación [1.1] (cf. 1.5.) convenientemente adaptada a nuestro caso particular. En efecto, el método seguido para la preparación de los patrones tiene la ventaja considerable de hacer que éstos tengan un tamaño pequeño en comparación con el de la muestra problema, pudiéndose adosar a ésta de tal modo que entre ambas, no haya diferencias apreciables en cuanto al flujo neutrónico integral recibido ni en cuanto al espectro de energías de los neutrones; en

consecuencia, no es necesario utilizar sondas para determinar estas diferencias y, por tanto, carecen de aplicación los términos  $\underline{s}_a$   $\underline{s}_w$  y las exponenciales correspondientes de la Ec. [1.1]. Por otro lado, tampoco cabe tener en cuenta las exponenciales correspondientes a la desintegración del protactinio-233 en los problemas y patrones ya que, dentro de cada grupo de muestras, las medidas correspondientes de su actividad se han llevado a cabo en un intervalo de tiempo despreciable frente al periodo de semidesintegración del núcleo.

De este modo, la ecuación [1.1] se reduce a

$$w = a \frac{A_w}{A_a} \frac{R_a}{R_w} \quad [3.1]$$

siendo:

$$A_w = A - a_f F_\alpha \frac{P}{p} f \quad ; \quad A_a = A' - a'_f F_\alpha \frac{P'}{p'} f$$

$$R_a = \frac{a'_f F_\alpha P'}{a'_i p'} \quad ; \quad R_w = \frac{a_f F_\alpha P}{a_i p}$$

donde, además de los símbolos cuyo significado se ha expuesto en 2.4.6., interviene  $F_\alpha$ , el factor de corrección por la fluctuación de la eficacia del detector alfa desde el día en que se determinó la actividad específica del trazador purificado, empleado para determinar  $\underline{a}_i$  y  $\underline{a}'_i$ , hasta aquel en que se midieron  $\underline{a}_f$  y  $\underline{a}'_f$ ; dicho

factor es común para estas dos medidas toda vez que ambas se efectuaron el mismo día. Por esta misma razón no es necesario considerar factor alguno de corrección en este sentido en el caso de la medida de la actividad gamma.

En todos los casos, la actividad total añadida de trazador para determinar el rendimiento fué del orden de 20.000 cpm, medida con una eficacia global del 20%; en consecuencia, la contribución del protactinio-231 de origen natural (cf. 3.3.4.) a la actividad alfa medida al final del proceso es del orden del 0,3%, por lo que hemos creído conveniente no tomarla en consideración en la evaluación del resultado analítico.

Respecto a la sensibilidad del método analítico, los resultados recogidos en las Tablas 2-33 a 2-35, ponen de manifiesto que la actividad gamma media de los patrones procesados es de 168.527 cpm en las condiciones empleadas de medida, es decir, de 16.853 cpm por  $\mu\text{g}$  de torio que, teniendo en cuenta el distinto rendimiento en el caso del mineral, corresponde a 14.494 cpm de actividad gamma por  $\mu\text{g}$  de torio recuperado del mineral en condiciones reales, es decir, sin introducir corrección alguna por la desintegración del protactinio durante el tiempo transcurrido desde que se concluyó la irradiación en el reactor hasta que se efectuaron las medidas de la actividad del núcleo purificado. Aunque en la aplicación de la técnica del análisis por activación se vienen empleando diferentes definiciones de la sensibilidad (123, 163), resulta estadísticamente más justi-

ficado emplear las siguientes (164) que corresponden a tres grados distintos de confianza en el resultado obtenido mediante la aplicación de un cierto método analítico:

a) Nivel crítico o umbral de decisión: nivel mínimo que debe tener la respuesta instrumental neta para decidir que ha sido originada por el material capaz de producirla.

b) Umbral de detección: nivel mínimo de material que se espera a priori que produzca una respuesta instrumental neta capaz de ser detectada.

c) Umbral de determinación: nivel de la respuesta neta donde la precisión de la medida de su intensidad es satisfactoria para la determinación cuantitativa.

Al nivel de confianza del 95%, las definiciones anteriores quedan expresadas cuantitativamente por las siguientes igualdades:

Umbral de decisión:

$$L_C = \frac{1.64 \sqrt{A_F}}{K} = 2,1 \times 10^{-3} \mu\text{g de Th} \quad [3.2]$$

Umbral de detección:

$$L_D = \frac{2,71 + 3,29 / A_F}{K} = 4,4 \times 10^{-3} \mu\text{g de Th} \quad [3.3]$$

Umbral de determinación:

$$L_0 = \frac{50 \left[ 1 + (1 + (A_F/25))^{\frac{1}{2}} \right]}{K} = 1,7 \times 10^{-2} \mu\text{g de Th} \quad [3.4]$$

donde  $A_F$  es el fondo del equipo de medida, del orden de 350 cpm en el caso del destinado a radiación gamma, y  $K$  es el valor antes establecido de la correspondencia entre el número de cuentas por minuto de protactinio-233 (14.500) detectado por microgramo de torio en las condiciones reales medias de trabajo en nuestro caso, debiéndose tener en cuenta que la expresión ponderal establecida aquí para estos tres umbrales depende del asignado a  $K$ , que, a su vez, depende de la fluencia de neutrones con que se ha efectuado la irradiación, de la duración de ésta y del tiempo transcurrido desde su término hasta la ejecución de las medidas de radiactividad.

El grado de confianza mencionado para la definición cuantitativa de estos umbrales se refiere exclusivamente al margen admitido de error en el "ensayo de hipótesis" (165) que conduce a estos resultados, sin que prejuzgue la precisión alcanzable en la aplicación del método analítico a casos reales que, a su vez, depende de factores de diferente tipo. Dejando aparte el nivel de adiestramiento del operador, la dispersión de los resultados analíticos obtenidos puede deberse en principio, a las causas siguientes:

a) Falta de homogeneidad de la muestra analítica; el carácter de patrón de los minerales utilizados se refiere exclusivamente a su contenido de uranio, que es tres órdenes de magnitud superior al de torio determinado por nosotros y por otros autores, siendo, en principio, posible que no sean rigurosamente homogéneos respecto a este último.

b) Deficiente solubilización del protactinio-233 producido en la muestra analítica; creemos haber expuesto una evidencia suficiente de que la solubilización es total; por otro lado, si no lo fuera, cabe esperar que sería errática, conduciendo a dispersiones mayores que las registradas, influidas a su vez muy notoriamente por la naturaleza geológica de las muestras; finalmente, el hecho de que nuestros resultados sean ligeramente mayores que los de otros autores no permite aceptar esta hipótesis.

c) Medida de las diferentes magnitudes que intervienen en el proceso analítico; como éste se funda en medidas de masa y de radiactividad y el error de las primeras es muy inferior al 1% en todos los casos, hay que aceptar que la fuente más probable del error, dentro de este apartado, viene constituida por las medidas de radiactividad.

Ahora bien, en relación con esta última hay que tener en cuenta que lleva implícitas dos causas de error: el carácter aleatorio de la desintegración radiactiva y la preparación de las

muestras. Tanto el fenómeno mencionado como su manifestación experimental de interés para nosotros, la velocidad de recuento de impulsos eléctricos en un instrumento de medida con lectura digital, siguen la distribución de Poisson (166); esto significa que la media verdadera y la desviación típica, o sus estimados, están relacionados entre si, a diferencia de lo que ocurre cuando el proceso sigue la distribución normal, verificándose que si  $A$  es la velocidad de recuento y  $t$  el tiempo dedicado a la medida que se supone determinado con un error despreciable, el estimado de la desviación típica o del número total de cuentas acumulado viene dado por:

$$s = \pm (At)^{\frac{1}{2}} \quad [3.5]$$

Como toda medida de radiactividad se obtiene por diferencia entre otras dos para tener en cuenta el fondo del instrumento, el error relativo de la medida nota viene dado por la expresión siguiente, en virtud de la expresión anterior y de las leyes de la propagación de errores:

$$\epsilon(A)_{\text{rel}} = \pm \frac{u}{A} \left[ \frac{A_G}{t_G} + \frac{A_F}{t_F} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [3.6]$$

donde  $A$  es la actividad neta de la muestra,  $A_F$  la debida al fondo,  $A_G$  la global ( $A + A_F$ ) obtenida en la medida de la primera y  $t_F$  y  $t_G$  los tiempos dedicados a la determinación de  $A_F$  y  $A_G$  respectivamente. Cabe proceder de tal modo que sea igual el número de cuentas acumulado en las lecturas hechas para la evaluación de

$\underline{A}_G$  y de  $\underline{A}_F$ , en cuyo caso, haciendo  $\underline{A}_F = k \underline{A}$ , resulta:

$$t_F = \frac{k + 1}{k} t_G \quad [3.7]$$

y finalmente:

$$t_G = \frac{u^2}{\underline{A} \in (\underline{A})_{rel}^2} \left( 1 + k + \frac{k^2}{k + 1} \right) \quad [3.8]$$

Ahora bien, de la expresión anterior que daba  $\underline{L}_Q$  en función de  $\underline{A}_F$  se deduce que:

$$\underline{A}_F = \underline{L}_Q \left( \frac{\underline{L}_Q}{100} - 1 \right) \quad [3.9]$$

y si  $\underline{A} = n \underline{L}_Q$ , resulta:

$$k = \frac{\underline{L}_Q - 100}{100 n} \quad [3.10]$$

y

$$t_G = \frac{u^2}{100 n^2 \underline{L}_Q \in (\underline{A})_{rel}^2} \left( p + 100 n + \frac{p^2}{p + 100 n} \right) \quad [3.11]$$

donde  $p = \underline{L}_Q - 100$ . Esta expresión nos permite determinar el tiempo que hay que dedicar a la medida de la actividad de la muestra en función del error que se pueda aceptar al nivel de confianza determinado por  $u$ , y del número de veces en que la actividad neta excede



del umbral de determinación. La Tabla 3-1 recoge los tiempos correspondientes al fondo y la muestra para que el error sea del 1% al nivel de confianza del 95% ( $u = 1.960$ ) en nuestro caso en que el umbral de detección es de 247 cpm y el fondo 350 cpm. Se ve así que las actividades gamma manejadas por nosotros son sobradamente elevadas para que el error estadístico sea inferior al 1% en tiempos mínimos de medida.

TABLA 3-1

TIEMPOS NECESARIOS PARA LA MEDIDA DE LA ACTIVIDAD GAMMA Y DEL FONDO PARA QUE EL ERROR RELATIVO DE LA ACTIVIDAD NETA SEA DEL 1 %

n	A (cpm)	$t_G$ (min)	$t_F$ (fondo)
1	247	517	879
2	494	160	385
5	1235	42	192
10	2470	18	147
20	4940	5	76,5
50	12350	2	73,4

Ahora bien, la situación es mucho menos favorable en el caso de la medida de la actividad alfa del trazador de protactinio-235. En efecto, la actividad neta en esta ocasión es del orden de 700 cpm, con un fondo de aproximadamente 20 cpm, lo cual signi-

fica, según la Ec. [3.4] que el umbral de detección es de 117 cpm y  $n$  vale aproximadamente 5,98; por consiguiente, la aplicación de la Ec. [3.11] pone de manifiesto que deben dedicarse 58 minutos a la medida de la actividad global para que el error sea del 1%, tiempo inaceptable desde un punto de vista práctico. Sin embargo, si se admite un error del 3%, el tiempo de medida puede limitarse a 7 minutos para la muestra; aunque, en principio, hay que invertir otros 238 minutos para la medida del fondo, esto no supone inconveniente alguno ya que puede destinarse a este fin una lectura acumulada durante toda la noche; por otro lado, la aplicación de la Ec. [3.6] a este caso demuestra que el error relativo tendría aún el valor indicado del 3% si la medida del fondo se limitara a 20 minutos.

De todo lo anterior se deduce que, incluso en el caso de una fuente de error controlable de modo aparentemente fácil, como es la medida pura de radiactividad, las comparativamente débiles actividades alfa manejadas hacen que el error correspondiente sea mucho más elevado que el propio de la medida de la actividad gamma, pudiéndose incluso despreciar éste en comparación con aquél.

En lo que concierne a la preparación de las muestras para la medida de su actividad, nuevamente las fuentes emisoras de partículas alfa constituyen una fuente mucho mayor de error que las emisoras de radiación gamma. En nuestro caso, estas últimas son líquidas y constituidas por una mezcla de ácidos donde el protac-

tinio es soluble; esto significa que la actividad está homogéneamente distribuida en todo el volumen de líquido. Además, las condiciones geométricas en que se han efectuado las medidas han sido constantes, al igual que la eficacia global del sistema detector durante cada tanda de determinaciones efectuada. Todo ello se traduce en que la reproductibilidad de las medidas sea excelente tanto entre ellas como entre muestras (128). En cambio, en el caso de las determinaciones de actividad alfa no es posible conseguir de manera sencilla que el depósito sólido en que debe convertirse la solución del núclido de interés, tenga un espesor constante en todas sus partes y de una muestra a otra, lo cual da lugar a que el límite superior de la desviación típica relativa al nivel de confianza del 95%, correspondiente a la preparación de las muestras sea del 11% (128).

En lo que concierne a la exactitud de nuestros resultados, están éstos comprendidos entre los obtenidos por otros autores (cf. Tablas 2-33 a 2-35) con las mismas muestras; teniendo en cuenta que éstos, a su vez, contrastaron sus respectivos métodos analíticos frente a rocas patrón con resultado satisfactorio, cabe concluir que el nuestro es igualmente aceptable. Se llega a la misma conclusión de modo más riguroso aplicando la prueba estadística t para determinar si nuestros resultados difieren significativamente de los disponibles de otros autores; tomando como término de referencia, por ejemplo, los de Domínguez (128) para los minerales

OIEA-1 y OIEA-4, se obtienen los valores siguientes para el parámetro indicado:

$$\text{OIEA-1} : t = 0,058$$

$$\text{OIEA-4} : t = 0,85$$

siendo ambos inferiores al tabulado para 8 grados de libertad y el nivel de significación del 2,5% (2,31) lo cual indica que la diferencia entre ambas medias no es significativa. La expresión utilizada para llegar a este resultado es (167):

$$t = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{s\left(\frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_1}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

donde  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  son los dos valores medios utilizados,  $s$  es el estimado de la desviación típica de los diez datos experimentales manejados (cinco propios y otros tantos de la referencia citada), respecto a ocho grados de libertad ( $\phi = n_1 + n_2 - 2$ ) y  $n_1$  y  $n_2$ , ambos iguales a cinco, son el número de determinaciones efectuadas por cada autor.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un nuevo método de determinación de trazas de torio por activación neutrónica, mediante protactinio-233 que puede ser aplicado incluso a muestras, como los minerales de uranio, donde dicha activación da lugar a una gran variedad de núclidos radiactivos que impiden la medida de la actividad de aquél a menos que se le separe eliminando todo contaminante. Esto último se consigue en dos etapas, una de intercambio iónico en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH y otra de extracción mediante diisobutilcetona y diisobutilcarbinol.

Dentro de la labor previa de obtención de datos para la estructuración de este método analítico, hemos demostrado por primera vez la posibilidad de utilizar el intercambio aniónico en el medio arriba citado para lograr una purificación preliminar del protactinio, llegando a una solución final que lo contiene bajo una forma químicamente estable y donde va acompañado de un número muy limitado de los contaminantes radiactivos iniciales. En efecto, los valores determinados por nosotros del coeficiente de reparto del protactinio entre una resina cambiadora de anión y una fase acuosa constituida por FH de concentración variable (Tabla 2-1), pone de manifiesto que la retención de este elemento en un lecho de la mis-

ma resina puede ser cuantitativa si la concentración de FH es suficientemente baja; aunque la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ejerce un notable efecto inhibitor de la fijación (Tablas 2-2 y 2-4), ésta es cuantitativa (Fig. 2-1) frente a  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,4N y FH 0,1N, si el volumen de la solución de carga no es mayor que cinco veces el del lecho; basta, por otro lado, con lavar éste con FH 0,1N para que la retención sea definitiva y la forma de la banda no resulte afectada por el volumen de agente de lavado que pase por la columna. Nuestros resultados (Tabla 2-3) demuestran que el ClH ejerce un efecto inhibitor semejante al del  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , pudiéndose atribuir esto en ambos casos a las causas siguientes: penetración de los iones sulfato o cloruro en la resina, favorecida por su afinidad mayor por ella que la de los iones fluoruro; carácter de ácido fuerte del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y del ClH, que inhiben la ionización del FH y, finalmente, menor estabilidad de los sulfato- y clorocomplejos del protactinio respecto a sus fluorocomplejos. Sin embargo, estas mismas características resultan aprovechables para la elución del elemento (Tabla 2-4), eligiendo nosotros para este fin la mezcla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N que ofrece frente a las demás ensayadas la ventaja de requerirse un volumen mínimo de la misma para una recuperación prácticamente cuantitativa del protactinio, además, ambos macrocomponentes ejercen una acción estabilizadora positiva de la forma química de éste dada su gran capacidad complejante. La aplicación de un método de separación y purificación fundado en esta información pone de manifiesto que un macrocomponente de muestras minerales tan

importante ponderalmente como el hierro, se elimina cuantitativamente (Tabla 2-5) durante las etapas de carga y lavado. Por otro lado, la Tabla 2-6 demuestra que, en todo el proceso, la retención del niobio es total, aspecto muy importante dado que el niobio-95 es un producto de fisión que suele interferir considerablemente en la purificación del protactinio por otros caminos; este efecto beneficioso del empleo de la mezcla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH 10N como eluyente se complementa con el hecho de que hace que la fracción de la actividad global de productos de fisión que acompañan a este elemento, sea menor que con otros posibles agentes de elución (Tabla 2-7). Finalmente, los datos de la Tabla 2-8 indican que el número de contaminantes restantes al final del proceso es muy reducido, limitándose a circonio, molibdeno, rutenio, estaño y restos de bario y lantano, de los cuales el molibdeno y el estaño carecen de significación radioquímica.

La composición de la solución resultante de este proceso hacía muy atractivo emplear para la purificación última del protactinio un agente de extracción capaz de actuar frente a un medio sulfúrico, dando por sentado la imposibilidad de encontrar alguno que fuera eficaz en medio fluorhídrico y a la vista de la facilidad con que cabe eliminar éste por simple evaporación, con la ventaja adicional de que el residuo en este caso queda constituido por un ácido fijo donde el protactinio forma especies químicas estables; de ahí el interés de la extracción con D2EHP. Nuestros resultados



(Tabla 2-9) ponen de manifiesto la eficacia de este agente cuando la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es del orden de 1N o menor, lo cual, si bien contradice los únicos datos bibliográficos disponibles a este respecto, está de acuerdo con el mecanismo aceptado para la extracción por dicho producto orgánico y sus homólogos; por este camino puede lograrse una descontaminación eficaz respecto a rutenio, bario y lantano (Fig. 2-3), pasando a la fase orgánica circonio y niobio (Fig. 2-4); por otro lado, la reextracción del protactinio es inmediata y cuantitativa con FH incluso de baja concentración (Tablas 2-11 y 2-12); sin embargo, la fracción paralelamente reextraída de circonio y niobio es importante (Tabla 2-13).

Esta circunstancia nos ha llevado a comprobar la posibilidad de aplicar el diisobutilcarbinol en nuestras condiciones de trabajo. Desde luego, los resultados de la Tabla 2-14 demuestran que este agente es ineficaz frente a fases acuosas constituidas por  $\text{SO}_4\text{H}_2$  puro a cualquier concentración, mientras que extrae cuantitativamente al protactinio a partir de ClH 12N, aunque su concentración en la fase orgánica sea solo del 10% (Tabla 2-15), comportamiento que no resulta afectado por la presencia en la acuosa de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ni siquiera cuando la composición de ésta es ClH 10M -  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2M (Tabla 2-16) y la relación entre el volumen de dicha fase y la orgánica es de cuatro. Sin embargo, los resultados de la Fig. 2-6 señalan que la fracción extraída disminuye sensiblemente con la concentración de ClH y sobre todo, que es muy sensible al tiempo

que lleve el protactinio en este medio. Por otro lado, la reextracción del protactinio es completa con FH diluído o con mezclas de ClH y FH (Tabla 2-17). El empleo de DIBC diluído para la extracción del protactinio permite eliminar a casi todos los contaminantes residuales después de la etapa de intercambio iónico (Tabla 2-18), siendo la única excepción el niobio; el comportamiento de los contaminantes no resulta afectado por la presencia de FH en la fase acuosa de extracción (Tabla 2-19), mientras que el del niobio varía según la concentración de este ácido, que influye también en su reextracción (Tabla 2-22); la presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en la fase acuosa de extracción no afecta al comportamiento de ningún contaminante (Tabla 2-21).

Toda esta información pone de manifiesto que ambos procedimientos (intercambio iónico en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH y extracción con DIBC a partir de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - ClH, con reextracción mediante ClH-FH) se complementan para llegar a una purificación total del protactinio, siendo conveniente, por razones prácticas, aplicarlas sucesivamente en el orden indicado. Ahora bien, su incorporación en un método de análisis por activación exige tomar en consideración otros aspectos complementarios: puesta en solución del protactinio-233 formado en la matriz irradiada con neutrones, utilización de un trazador para determinar el rendimiento y de un patrón adecuado toda vez que el análisis no se puede fundar en datos absolutos. Finalmente, la calidad del método solo puede evaluarse aplicándolo a casos concretos

que hayan sido sometidos a procedimientos distintos.

El método seguido para el ataque (cf. 3.3.1.) tiene en cuenta las dos fuentes principales de error con que cabe contar: retención del núclido de interés en el residuo y que éste y el trazador incorporado para la determinación final del rendimiento tengan comportamiento distinto debido a que no tengan la misma forma química. El método elegido de ataque se ha ensayado frente a tres patrones de mineral de uranio de composición mineralógica y química diferente (Tabla 2-23), concluyendo en una solución a la que puede aplicarse directamente el método desarrollado de purificación por intercambio iónico y que por su composición garantiza la identidad química de las especies nucleares de protactinio que puedan existir en ella. Por otro lado, la irradiación del residuo con neutrones ha aportado una nueva prueba (Fig. 2-7) de que en él no queda retenido protactinio-233.

La aplicación directa del método de intercambio iónico a la purificación de la solución resultante del ataque es plenamente satisfactoria, permitiendo la recuperación cuantitativa del protactinio-233 (Tabla 2-24), confirmándose además en estos casos reales las provisiones formuladas respecto al comportamiento de los contaminantes (Fig. 2-9) a partir de sus soluciones puras y respecto al grado de descontaminación que introduce esta etapa (Tabla 2-25).

La etapa de purificación final por extracción se ha diseñado a base de los datos obtenidos por nosotros sobre el empleo de DIBC, incluyéndose adicionalmente un segundo ciclo de extracción-reextracción mediante diisobutilcetona fundado en datos conocidos previamente con objeto de tener una garantía absoluta de que se alcanzan descontaminaciones muy elevadas; esta etapa tiene, además, otros dos objetivos: llegar a una solución acuosa de protactinio exenta de macrocomponentes no volatilizables para permitir una medida correcta de la actividad alfa del protactinio-231 utilizado como trazador en la determinación del rendimiento y, finalmente, concentrar el protactinio en un volumen mínimo de fase acuosa. La solución procedente de la etapa de intercambio iónico se acondiciona para adaptarla a la de extracción mediante evaporación del FH y dilución del residuo con ClH. Es necesario igualmente eliminar FH entre ambos ciclos de extracción, cosa que se hace en esta ocasión mediante  $\text{BO}_3\text{H}_3$  después de haber determinado la cantidad necesaria de éste para eliminar la totalidad de los iones fluoruro libres (Tabla 2-26). La recuperación del protactinio al final de todo el proceso es elevada (Tabla 2-27), garantizándose la eliminación de todos los contaminantes en el primer ciclo, mientras que en el caso del niobio se alcanza un factor de descontaminación de  $10^5$  al final del segundo (Tabla 2-28), pudiéndose decir lo mismo del circonio (Tabla 2-29).

El empleo de un isótopo del núclido de interés para deter-

minar el rendimiento con que se le recupera al final del proceso diseñado para su purificación, es práctica general en análisis por activación. En nuestro caso, solo cabe emplear con este fin el isótopo de masa 231 del protactinio, aprovechando la ventaja de que es un emisor alfa en tanto que el 233 lo es beta y gamma. Sin embargo, su empleo plantea dificultades que hemos resuelto satisfactoriamente. Así, hemos demostrado que la interferencia producida por el protactinio-231 de origen natural presente en las muestras manejadas, es despreciable. Igualmente, la purificación de este núclido, inevitable a consecuencia de la acumulación de sus productos de desintegración, también radiactivos, puede llevarse a cabo mediante una técnica muy sencilla de intercambio iónico en medio ClH-FH, alcanzándose una descontaminación muy elevada apreciable por espectrometría gamma (Figs. 2-10 a 2-12) o alfa (Fig. 2-13). Finalmente, la determinación de la relación entre la actividad gamma y la alfa de este núclido (Tabla 2-30) permite introducir la corrección correspondiente en la medida de la actividad del protactinio-233 en sus preparaciones a partir de la muestra problema o de los patrones analíticos.

Estos últimos se han preparado (cf. 2.4.5.) evaporando sobre lámina de aluminio una solución convenientemente valorada de torio en medio nítrico, lográndose darles un tamaño tan pequeño que pueden ser adosados sin dificultad a los paquetes del mismo material que contienen las muestras problema para su irradiación; se puede

así aceptar que ambos están sometidos al mismo flujo neutrónico. Se ha demostrado (Tabla 2-31) que la reproductibilidad del contenido de torio en dichos patrones es muy elevada e, igualmente, que la aplicación del método de extracción en dos ciclos permite recuperar el protactinio con alto rendimiento y pureza radiofísica muy elevada.

La aplicación del método así estructurado a los tres patrones citados de mineral de uranio ha permitido obtener resultados analíticos muy satisfactorios. (Tablas 2-33 a 2-35). Por un lado, la sensibilidad determinada por los umbrales de decisión, detección y determinación es la siguiente:

$$\text{Umbral de decisión} = 2 \times 10^{-3} \mu\text{g de torio}$$

$$\text{Umbral de detección} = 4 \times 10^{-3} \mu\text{g de torio}$$

$$\text{Umbral de determinación} = 1 \times 10^{-2} \mu\text{g de torio}$$

Por otro lado, el análisis de las fuentes de error demuestra que, aparte de la falta previsible de homogeneidad de las muestras respecto a su contenido de torio, pueden despreciarse como tales las operaciones de pesada y las medidas de actividad gamma, si bien, la precisión de éstas viene determinada por el tiempo que se dedique a su medida en función del grado de error que se acepte y del umbral de determinación (Tabla 3-1); este último condicionamiento, hace, sin embargo, que el error del mismo origen correspon-

diente a la medida de la actividad alfa del trazador no sea inferior al 3%, siendo, a su vez, del 10% el debido a la preparación de las muestras para este fin, todo lo cual conduce a un error global máximo del orden del 15% al nivel de confianza del 95% que, sin embargo, juzgamos aceptable debido al inconveniente que supone el empleo ineludible de un emisor alfa para la determinación del rendimiento. Finalmente, la exactitud es muy buena, según resulta de la comparación mediante la prueba t de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores, empleando métodos diferentes.

De todo ello cabe deducir las CONCLUSIONES siguientes:

1. La aplicación de los conocimientos publicados en estos últimos años sobre la química del protactinio, permite fundar en su isótopo de masa 233 un método analítico para trazas de torio por activación neutrónica, de exactitud y precisión conveniente, de ejecución sencilla y que, frente a los métodos análogos para el mismo fin, que hacen uso de torio-233, ofrece la ventaja de que el núclido en que se funda la determinación analítica tiene un periodo de semidesintegración suficientemente largo para que no tengan que estar ineludiblemente contiguos el laboratorio analítico y el reactor nuclear necesario para la irradiación.

2. El método es aplicable a muestras que, como consecuencia de la activación neutrónica, llegan a tener una composición radiofísica muy compleja; mediante técnicas de separación y purifi-

cación desarrolladas a partir de los datos existentes sobre la formación y estabilidad de los complejos del protactinio, puede ser inhibida su tendencia a formar compuestos hidrolizados y llegar así a obtenerlo radioquímicamente puro con un rendimiento global en su recuperación superior al 70%.

3. Es factible emplear el intercambio aniónico en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  - FH para la purificación preliminar del protactinio. En  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,4N - FH 0,1N se retiene en una banda suficientemente estrecha que queda definitivamente fijada lavando el lecho con FH 0,1N. La elución con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N - FH 10N permite recuperarlo cuantitativamente en un volumen pequeño de líquido, siendo sus únicos contaminantes circonio, molibdeno, rutenio, estaño, bario y lantano.

4. Este método de purificación puede ser aplicado directamente a la solución resultante del ataque de muestras minerales en condiciones en que se elimina la sílice que puedan contener, en que la retención de protactinio en el residuo es nula y en que se garantiza la identidad química de las especies nucleares de este elemento que puedan existir.

5. El protactinio es extraído cuantitativamente de sus soluciones sulfúricas por el ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico en condiciones que, sin embargo, difieren notoriamente de las descritas en la literatura. Ahora bien, un ciclo de extracción-reextrac-



ción fundado en este comportamiento y en el que presenta en medio FH no es suficiente para eliminar todos los contaminantes que le acompañan después del tratamiento preliminar por intercambio iónico, quedando aún impurificado por circonio; tampoco se elimina así el niobio si está presente en la fase acuosa de partida.

6. Se logra una purificación elevada por extracción con diisobutilcarbinol, pudiéndose aplicar esta técnica a la solución resultante del tratamiento por intercambio iónico si previamente se elimina de ésta el FH y se le sustituye por ClH. No obstante, el ámbito de aplicación de este procedimiento es limitado, debiéndose agregar un segundo ciclo de extracción con diisobutilcetona para llegar a una descontaminación total. La solución obtenida al término de este proceso puede tener una composición compatible con la determinación de la actividad alfa del depósito obtenido en su evaporación.

7. Cabe superar los inconvenientes que plantea el uso, en el análisis de torio por activación, de protactinio-231 como trazador para la determinación del rendimiento con que se recupera el isótopo de masa 233. El actinio-227 y sus descendientes, que se acumulan en las preparaciones de protactinio-231, pueden ser eliminados totalmente por intercambio iónico y la contribución de la actividad gamma de este último a la del protactinio-233, dentro de ser pequeña, puede ser corregida en virtud de la constancia de su

relación con la actividad alfa.

8. Es posible preparar un patrón de torio por evaporación de una solución de éste sobre lámina de aluminio que, aún no reuniendo las características requeridas desde un punto de vista ideal, presenta un comportamiento satisfactorio ya que cumple con los requisitos siguientes: su contenido de torio es ajustable a voluntad y conocible con precisión suficiente; su tamaño es pequeño en comparación con el de la muestra analítica; es estable bajo la irradiación en un reactor nuclear y finalmente, es sencilla la recuperación del protactinio-233 formado en él.

9. La sensibilidad del método analítico, definida por los umbrales de decisión, detección y determinación, es de tres a cuatro órdenes de magnitud mayor que la concentración de torio en las muestras analizadas.

10. La fuente principal de error en los resultados analíticos es la medida de la actividad alfa del protactinio-231 aneja a la determinación del rendimiento, tanto en su aspecto de la medida propiamente dicha como de la preparación de las muestras para este fin.

11. La exactitud es satisfactoria si se acepta la bondad

de los resultados obtenidos por otros autores sobre las mismas muestras empleando métodos diferentes.

## REFERENCIAS

## REFERENCIAS

1. Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O., Rasetti, F., y Segró, E.; Proc. Roy. Soc. A146, 483 (1934)
2. Meitner, L., Strassman, F., y Hahn, O.; Z. Phys. 109, 538 (1938)
3. Grosse, A.V., Booth, E.T., y Dunning, J.R.; Phys. Rev. 59, 332 (1941)
4. Seaborg, G.T., Goffman, J.W., y Kennedy, J.W.; Ibid, 321 (1941)
5. Wahl, A.C., y Seaborg, G.T.; Ibid., 73, 940 (1948)
6. Magnusson, L.B., y La Chapelle, T.J.; en The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Series, McGraw, Nueva York, 1949, Vol. 14B, Paper 1.7.
7. Seelmann-Eggebert, W., Pfenning, G., y Münzel, H.; Nuklidkarte, Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968
8. Sill, C.W.; Anal. Chem. 38, 1458 (1966)
9. Vara, J.M., Gaeta, R., y Domínguez, G.; An. Real Soc. Esp.

Fís. Quím. 63A, 381 (1967)

10. Scherff, H.L.; Euratom, 7, 74 (1968)
11. Rohrmann, C.A.; "Ionium, uranium-232 and thorium-228: properties, applications and availability", Informe HW-66600 AEC, Estados Unidos, 1960.
12. Maddock, A.G., en Physico-Chimie du Protactinium. Editions du C.N.R.S., Paris, 1966, Pag. 341
13. Elson, R.E.; en "The actinide elements", Nat. Nucl. Energy Series, McGraw, Nueva York, 1954, Vol. 14A, Cap. 5
14. Haïssinsky, M., y Bouissières, G.; "Protactinium" en Nouveau traité de chimie minérale, edn. dirigida por P. Pascal, Masson, Paris, 1958, Vol. 12
15. Brown, D.; Quart. Revs., 17, 289 (1963)
16. Sedlet, J.; "Protactinium" en Treatise on analytical chemistry, edn. dirigida por I.M. Kolthoff y P.J. Elving, Interscience, Nueva York, 1964, Parte II, Vol. 6
17. Guillaumont, R., Bouissières, G., y Muxart, R.; Actinides Rev., 1, 135 (1968)
18. Muxart, R., Guillaumont, R., y Bouissières, G.; Ibid, 1, 223 (1969)

19. Bonnet, M., y Guillaumont, R.; Radiochim. Acta, 12, 98 (1969)
20. Marcus, Y., y Kertes, A.S.; Ion exchange and solvent extraction of metal complexes, Wiley-Interscience, Londres, 1969, pag. 344
21. Moore, J.G. y Rainey, R.H.; en op. cit.; ref. 12, pag. 16
22. Goode, J.H., y Moore, J.G.; "Adsorption of protactinium on unfired Vycor: final hot-cell experiments", Informe ORNL-3950, AEC, Estados Unidos, Junio, 1967
23. Bigliocca, C., Girardi, F., Pauly, J., y Sabbioni, E.; Anal. Chem., 39, 1634 (1967)
24. C. Keller; Radiochim. Acta, 1, 147 (1963)
25. Marcus, Y., y Kertes, A.S.; op. cit., ref. 20, pag. 385 y sigs.
26. Hardy, C.J., Scargill, D. y Fletcher, J.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 257 (1958)
27. Kraus, K.A. y Moore, G.E.; J. Am. Chem. Soc., 73, 2900 (1951)
28. Kraus, K.A., Nelson, F., y Moore, G.E.; Ibid, 77, 3972 (1955)
29. Nelson, F., Rush, R.M. y Kraus, K.A.; Ibid, 82, 339 (1960)
30. Edgington, D.N.; Int. J. Appl. Radiat., 18, 11 (1967)

31. Dominguez, G. y Adrada, J.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quim.  
pendiente de publicación
32. Kraus, D.A. y Nelson, F.; en "Symp. on ion exch. and  
chromatog. in anal. chem.", ASTM Spec. Tech. Publ. no. 195,  
Filadelfia, 1958, pag. 27
33. Wish, L.; Anal. Chem., 31, 326 (1959)
34. Kraus, K.A. y Moore, G.E.; J. Am. Chem. Soc., 77, 1383  
(1955)
35. Kraus, K.A., Moore, G.E. y Nelson, F.; Ibid, 78, 2692  
(1956)
36. Gasior, M., Mikulski, J., y Stronski, I.; Nukleonika, 6,  
757 (1961)
37. Mikulski, J. y Stronski, I.; Kernenergie, 8, 178 (1965)
38. Cesarane, C., y Pugnetti, R.; "Rapid separation of Np-239  
from Pa-233". Informe RT/CHI (63) 31, CNEN, Italia 1963
39. Suzuki, S. e Inoue, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 490  
(1967)
40. Stein, L., en op. cit., ref. 12, pag. 102
41. Pillai, T.N.V.; J. Indian Chem. Soc., 42, 32 (1965)



42. Culler, F.L., et al.; "Chem. Technol. Division Annual Report", Informe ORNL-3314, AEC, Estados Unidos, Sept. 1962, pag. 159
43. Ibid., Informe ORNL-3627, Oct. 1964, pag. 216
44. Weiler, M.R. y Matsumoto, W.Y.; "Determination of U-232 and U-233 in irradiated thorium", Informe BNWL-159, AEC, Estados Unidos, Nov. 1965
45. Jackson, N., Rogers, F.J.G. y Short, J.F.; "Final separation and purification of gram quantities of protactinium", Informe AERE-R 3311, UKAEA, Reino Unido, 1960
46. Salutsky, M.L., Shaver, K., Elmlinger, A. y Curtiss, M.L.; J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 289 (1956)
47. Sakanoue, M. y Komura, K.; J. Nucl. Sci. Technol., 3, 249 (1966)
48. Hill, M.W.; "Nuclear decay studies of protactinium", Informe UCRL-8423, AEC, Estados Unidos, Agosto 1958
49. McCormack, I.J., Cripps, F.H. y Wiblin, W.A.; Anal. Chim. Acta, 22, 408 (1960)
50. Henley, L.C., en "Proc. 11th Annual Bio-Assay and Anal. Chem. Meeting", Informe CONF-651008, AEC, Estados Unidos 1966

51. Rona, E.; Muse, L., y Brandau, B.L.; en op. cit., ref. 12  
pag. 334
52. Ku, Teh-Lung; Ph. D. Dissertn., Columbia Univ., 1966
53. Morgan, J.W. y Lovering, J.F.; Anal. Chim. Acta, 28, 405  
(1963)
54. Chetham-Strode, A., y Keller, O.L.; en op. cit., ref. 12,  
pag. 189
55. Faris, J.P.; Anal. Chem., 32, 520 (1960)
56. Korkish, J., y Huber, A.; Talanta, 15, 119 (1968)
57. Burney, L.R., Ballaou, N.E., Pascual, J., y Foti, S.; Anal.  
Chem., 31, 324 (1959)
58. Danielsson, L.; Acta Chem. Scand., 19, 670 (1965)
59. Strelow, F.W.E. y Bothma, C.J.C.; Anal. Chem., 39, 595  
(1967)
60. Danielsson, L.; Acta Chem. Scand., 19, 1859 (1965)
61. Brown, D., Sato, T., Smith, A.J., y Wilkins, R.G., J. Inorg.  
Nucl. Chem., 23, 91 (1969)
62. Kolarich, R.T., Ryan, V.A. y Schuman, R.P.; Ibid, 29,  
783 (1967)

63. Suzuki, S., e Inoue, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1705 (1966)
64. Bonnet, M. y Guillaumont, R.; Radiochim. Acta, 12, 98 (1969)
65. Hyde, E.K.; Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Naciones Unidas, Ginebra, 1956, Vol. 7, pag. 281
66. Moore, J.G. y Rainey, R.H.; en op. cit., ref. 12, pag. 16
67. Hardy, C.J. y Scargill, D.; en Proc. 1st. protactinium chemistry symposium, Informe TID-7675, AEC, Estados Unidos, Feb. 1964, pag. 1
68. Goble, A., Golden, J., y Maddock, A.G., Can. J. Chem., 34, 284 (1956)
69. Khlebnikov, V.P., Dyachkova, R.A. y Spitsyn, V.I.; Soviet Radiochem., 8, 119 (1966)
70. Myasoedov, B.F., y Molochnikova, N.P.; J. Anal. Chem. USSR, 23, 681 (1968)
71. Guillot, P.; en op. cit., ref. 12, pag. 239
72. Golden, J. y Maddock, A.G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 46 (1956)
73. Kraus, K.A. y Van Winkle, Q., en "Production and Separation of U-233", edn. dirigida por L.I. Katzin, Informe TID-5223,

AEC, Estados Unidos, 1952, Parte 1, pag. 252

74. Moore, F.L.; Anal. Chem., 27, 70 (1955)
75. Goble, A. y Maddock, A.G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 94 (1958)
76. Casey, A.T. y Maddock, A.G.; Ibid, 10, 289 (1959)
77. Bulanova, I.D. y Vorob'ev, A.M.; Soviet Radiochem., 9, 372 (1967)
78. Peppard, D.F., Mason, G.W. y Gergel, M.V.; J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 370 (1957)
79. Scherff, H.L. y Herrmann, G.; Z. Elektrochem., 64, 1022 (1960)
80. Mikulski, J.; Radiochim. Acta, 4, 137 (1965)
81. Dinstl, G.; Ibid, 6, 125 (1966)
82. Keller, C. y Mosdzolewski, K.; Ibid, 7, 185 (1967)
83. Campbell, D.O.; en op. cit., ref. 12, pag. 209
84. Collins, D.A., Hillary, J.I., Nairn, J.S. y Phillips, G.M.; J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 441 (1962)
85. Barbano, P.G. y Rigali, L.; Energia Nucleare, 13, 194 (1966)

86. Moore, F.L. y Reynolds, S.A.; Anal. Chem., 29, 1596 (1957)
87. Elson, R.E., Mason, G., Peppard, D.F., Sellers, P.A. y Studier, M.H.; J. Am. Chem. Soc., 73, 4974 (1951)
88. Goble, A.G., Golden, J., Maddock, A.G. y Toms, D.J., en Process Chemistry, Serie III, Vol. 2 de "Progress in Nuclear Energy", edn. dirigida por D.I. Blokhinstev et. al., Pergamon, Londres, 1958, pag. 58
89. Brown, D. y Jones, P.J.; J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 441 (1962)
90. Brown, D., Dixon, S.N. y Jones, P.J.; Ibid., 28, 2529 (1966)
91. Sackett, W.M.; Science, 132, 1761 (1960)
92. Sakanoue, M., Konishi, K., y Komura, K.; en Radioactive dating and methods of low-level counting, IAEA, Vienna, 1967, pag. 313
93. Scherff, H.L. y Herrmann, G.; Radiochim. Acta, 2, 141 (1964)
94. Morgan, A. y Eakins, J.D.; en op. cit., ref. 50
95. Jenkins, W., McMillan, J.W., y Rees, T.B.; "A rapid

- determination of protactinium-233". Informe AERE-AM 105, UKAEA, Reino Unido, Oct. 1967
96. Potratz, H.A. y Bonner, N.A.; en "Collected radiochem. procedures", Compn. por J. Kleinberg, Informe LA-1721, AEC, Estados Unidos, 3ª edn., Sept. 1967
  97. Nagle, R.J.; en "Radiochem. purification procedures for the elements", compn. por M. Lindner, Informe UCRL-14258, AEC, Estados Unidos, Jul. 1965
  98. Leddicotte, G.W. y Mahlman, H.A.; en "Utilización de la energía atómica con fines pacíficos", Naciones Unidas, Ginebra, 1956, Vol. 8, pag. 290
  99. Bate, G.L., Huizenga, J.R., y Potratz, H.A.; Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 88 (1959)
  100. Bate, G.L., Potratz, H.A. y Huizenga, J.R.; Ibid, 14, 118 (1958)
  101. Osawa, M., Tokunaga, O., Itani, M. y Sakanoue, M.; J. Nucl. Sci. Technol., 3, 333 (1966)
  102. Picer, M. y Strohal, P.; Anal. Chim. Acta, 40, 131 (1968)
  103. Alian, A. y Sanad, W.; Ibid, 38, 327 (1967)
  104. Grimaldi, F.S.; en "Treatise on analytical chemistry", edn.

dirigida por J.M. Kolthoff y P.J. Elving, Interscience,  
Nueva York, 1961, Parte II, Vol. 5, pag. 139

105. Cohen, N.E., Reeves, R.D., y Brooks, R.R.; Talanta, 15,  
1449 (1968)
106. Borchert, W., y Donderer, E.; Neues Jahrb. Mineral., Abh.,  
110, 142 (1969), cf. CA, 71, 56352z (1969)
107. Luk'yanov, V.F. y Nikol'skaya, I.V.; Zh. anal. khim., 23,  
1567 (1968)
108. Antonov, A.V., Stenke, A.A. y Shvareo, V.S.; Ibid, 24,  
848 (1969)
109. Galkina, L.L. y Sosnovskaya, E.Yu.; Ibid, 24, 938 (1969)
110. Gómez Pantoja, J.; Inf. Quím. Anal., 23, 91 (1969)
111. Tonosaki, K. y Sakai, T.; Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 456  
(1969)
112. Otomo, M.; Nippon Kagaku Zasshi, 89, 503 (1968), cf. CA 69,  
32756s (1968)
113. Barra, F. y Seeger, B.; Rev. Real Acad. Cienc. Exactas Fís.  
Natur. Madrid, 61, 827 (1967)
114. Gagliardi, E., y Khadem Awal, M.; Mikrochim. Acta, (1969)  
882

115. Bate, G.L., Huizenga, J.R. y Potratz, H.A.; Science, 126, 612 (1957)
116. Amiel, S.; Anal. Chem., 34, 1683 (1962)
117. Terrani, M. y Terrani, S.; Energia Nucleare, 14, 638 (1967)
118. Twitty, B.L. y Boback, M.W.; Anal. Chim. Acta, 49, 19 (1970)
119. Rona, E.; Trans. Am. Geophys. Union, 38, 753 (1957)
120. Smith, G.W., Mongan, D.M.; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 16, 81 (1965)
121. Jenkins, J.N.; Analyst, 80, 301 (1955)
122. Travesí, A., Palomares, J. y Domínguez, G.; Anal. Chim. Acta, 35, 421 (1966)
123. Travesí, A.; "Análisis por activación neutrónica de trazas de torio en minerales y soluciones de uranio por medio del isótopo torio-232", Tesis, Universidad de Madrid, Junio 1967
124. Turkowsky, C.; Dissertation, H.T. München, 15/12/1966
125. Stärk, H. y Turkowsky, G.; Radiochim. Acta, 5, 16 (1966)
126. Op de Beek, J.; Anal. Chim. Acta, 40, 221 (1968)
127. Gangadharan, E.V. y Parekh, P.P.; Radiochim. Acta, 10, 65 (1968)



128. Domínguez, G.; "Análisis de torio por activación neutrónica en minerales de uranio mediante protactinio-233", Tesis, Universidad de Madrid, Abril, 1970
129. Domínguez, G. y Burriel, F.; Anal. Chim. Acta, pendiente de publicación
130. Girardi, F. y Pietra, R.; Anal. Chem., 35, 173 (1963)
131. Samsahl, K., Wester, O. y Landstron, O.; Anal. Chem., 40, 181 (1968)
132. Neirinckx, R., Adams, F. y Hoste, J.; Anal. Chim. Acta, 46, 165 (1969)
133. Emery, J.F., Mullins, N.T., Bate, L.C. y Leddicotte, G.W.; en "Anal. Chem. in nuclear reactor technology", Informe TID-7629, AEC, Estados Unidos, Oct. 1961, pag. 239
134. Mullins, N.T., Bate, L.C., Emery, J.F., Dyer, F.F., Leddicotte, G.W. y Grimanis, A.P.; en "Anal. Chem. Division Annual Report", Informe ORNL-3397, Estados Unidos, Feb., 1962, pag. 102
135. Buchanan, J.; "Determination of thorium and uranium in graphite by instrumental neutron activation analysis", In-

forme GA-2211, AEC, Estados Unidos, Enero 1962

136. Hernández, F. y Barrachina, M.; Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 64B, 811 (1968)
137. Trémillon, B.; Les séparations par les resines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, Paris, 1965, Cap. 6
138. Loveridge, B.A., Gordon, M.S. y Weaver, J.R.; "The determination of actinium-227 in effluent", Informe AERE-R 4747, UKAEA, Reino Unido, 1964
139. López Morales, J.; Gascó Sánchez, L. y Petrement Eguiluz, J.; Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 62B, 1255 (1966)
140. Palomares, J. y Travesí, A.; Anales Quím., 64, 755 (1968)
141. Davies, O.L.; Statistical Methods in Research and Production. Oliver and Boyd, Londres, 1957, Cap. 6
142. Meyer, H.G., Born, H.J., Stärk, H. y Turkowsky, C.; Radiochim. Acta, 10, 128 (1968)
143. Domínguez, G., Born, H.J. y Lieser, K.H.; Ibid., pendiente de publicación
144. Bachmann, K., Hecher, A.B.H. y Lieser, K.H.; Z. analyt. chem., 219, 340 (1966)
145. Rossotti, F.J.C. y Rossotti, H.; The determination of

stability constants, McGraw-Hill, Nueva York, 1961, caps. 3  
y 11

146. Tremillion, B.; op. cit., ref. 138, Cap. 2B
147. Burriel, F. y Alvarez, H.; Chim. Analyt., 48, 602 (1966)
148. Persoz, J.; Bull. Soc. Chim. France, 1967, 523
149. Kirby, H.W. y Figgins, P.E.; en op. cit., ref. 12, pag. 275
150. Diamond, R.M., Tuck, D.G.; en Progress in Inorganic Chemistry, edn. dirigida por F.A. Cotton, Interscience, Nueva York, 1960, Vol. 2, pág. 109
151. Marcus, Y. y Kertes, A.S.; op. cit., ref. 20, pág. 617
152. Scherff, H.L. y Herrmann, G.; Radiochim. Acta, 6, 53 (1966)
153. Kallmann, S.; "Niobium and tantalum", en op. cit., ref. 16, pag. 266
154. Keller, C.; Radiochim. Acta, 5, 5 (1966)
155. Sakanoue, M., Takagi, T., y Maeda, M.; Ibid, 5, 79 (1966)
156. Willard, H.H. y Rulfs, C.L.; "Decomposition and dissolution of samples", en op. cit., ref. 16, Interscience, Nueva York, 1961, Parte 1, Vol. 2, Cap. 24
157. Grimaldi, F.S.; "Thorium", en Ibid., Parte 2, Vol. 5, pag. 138

158. Müller, H.; Angew. Chem. Internat. Edit. 6, 133 (1967)
159. Kiesl, W., Seitzner, H., Kluger, F. y Hecht, F.; Monatsh. Chem., 98, 972 (1967)
160. Hyde, E.K., Perlman, I. y Seaborg, G.T.; "The nuclear properties of the heavy elements", Prentice-Hall, Englewood-Cliffs (Estados Unidos), 1964, Vol. 2, Sec. 8.2
161. Kirby, H.W.; Anal. Chem., 26, 1063 (1954)
162. Bowen, H.J.M. y Gibbons, D.; "Radioactivation analysis", Clarendon, Oxford, 1963
163. Currie, L.A.; Anal. Chem. 40, 586 (1968)
164. Brownlee, K.A.; "Statistical theory and methodology in science and engineering", Wiley, Nueva York, 1960, Cap. 2
165. Jaffey, A.H.; "Statistical tests for counting", en Hand-book of nuclear research and technology", McGraw-Hill, Nueva York, s/fecha, pag. 174
166. Davies, O.L.; op. cit., ref. 142, Cap. 4.72